

Пластификаторы сополимеров акрилонитрила: современные тенденции и перспективы (обзор)

Plasticizers of acrylonitrile copolymers: recent developments and perspectives (review)

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

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

prokopov@mirea.ru

Представлен обзор современных подходов к пластификации сополимеров акрилонитрила, потенциально используемых для получения прекурсоров углеродных волокон при расплавном формовании. Рассмотрены основные типы внешних пластификаторов, включающие водорастворимые полимеры, лигнин, ионные жидкости. Обсуждается применение мономеров – внутренних пластификаторов и реакционноспособных пластификаторов для получения прекурсоров на основе (со)полимеров акрилонитрила формованием из расплава. Сформулированы основные направления развития пластифицирующих систем для расплавных композиций сополимеров на основе акрилонитрила.

Ключевые слова: пластификаторы, мономеры-пластификаторы, реакционноспособные пластификаторы, акрилонитрил, расплавная технология формования

An overview of modern approaches to the plasticization of acrylonitrile copolymers potentially used to produce carbon fiber precursors during melt molding is presented. The main types of external plasticizers, including water-soluble polymers, lignin, and ionic liquids, are considered. The use of monomers – internal plasticizers and reactive plasticizers for the production of precursors based on (co)polymers of acrylonitrile by melt molding is discussed. The main directions of development of plasticizing systems for molten compositions of copolymers based on acrylonitrile are formulated.

Keywords: plasticizers, plasticizer monomers, reactive plasticizers, acrylonitrile, melt-spun polyacrylonitrile

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-38-44

Введение

В настоящее время производство углеродных волокон с использованием прекурсоров на основе (со)полимеров акрилонитрила (АН) [1, 2] лимитировано сложностью и высокой стоимостью технологии получения этих прекурсоров. Наиболее распространенным способом получения ПАН-прекурсоров является формование волокон из раствора [3], что требует использования дорогостоящих растворителей и негативно влияет на экологию с точки зрения принципов «зеленой» химии и углеродного следа [4]. Альтернативным вариантом является формование волокон из расплава [1]. Отсутствие растворителей позволяет существенно упростить процесс, исключив стадии растворения полимера, осаждения и сушки волокон, очистки и регенерации растворителя. Однако для применения этого способа необходимо понизить температуру текучести (со)полимеров АН, чтобы предотвратить протекание процессов циклизации в процессе формования. Понижение температуры текучести ПАН основано либо на введении сомономеров в ПАН (среди которых наиболее распространенными являются алкилакрилаты [5] и алкилметакрилаты [6]), либо на использовании пластификаторов [1]. В настоящее время пластификаторы применяются для получения расплавных композиций на основе ПАН реже, чем сополимеризация. Тем не менее, стоит выделить наиболее популярные из них: воду [7, 8], глицерин [9], диметилсульфоксид (ДМСО) [10, 11], диметилацетамид (ДМАА) и диметилформамид (ДМФА), а также водные растворы роданида натрия, азотной кислоты и хлорида цинка [11]. Одной из наиболее серьезных проблем использования пластификаторов при получе-

нии углеродного волокна является плавление прекурсора при последующей термоокислительной стабилизации (ТОС). Для предотвращения этого необходимо удалить пластификатор или снизить его пластифицирующее действие. Потенциальным решением является использование реакционноспособных пластификаторов. Такие пластификаторы способны за счет своих функциональных групп образовывать межмолекулярные сшивки и предотвращать течение полимера.

Целью данного обзора является анализ возможных решений данной задачи – понижения температуры текучести (со)полимеров АН для получения прекурсора из расплава и предотвращение плавления прекурсора при проведении ТОС.

Внешние пластификаторы

Наиболее простым способом удаления пластификатора после формования ПАН-прекурсора является выщелачивание. С этой точки зрения наибольшую перспективу представляют водорастворимые пластификаторы, в том числе высокомолекулярные. Типичным примером такого пластификатора является полиэтиленгликоль (ПЭГ) [12]. По кривым вязкости сополимера, содержащего 82 мол.% АН и 18 мол.% винилимидазола, проведено сравнение влияния полиэтиленгликолей разных молекулярных масс (ПЭГ-200, ПЭГ-300 и ПЭГ-400) как пластификаторов. При одинаковом содержании пластификатора и одинаковой скорости сдвига происходит понижение вязкости композиции в ряду ПЭГ-400 > ПЭГ-300 > ПЭГ-200. Для ПЭГ-200 при одинаковой скорости сдвига происходит уменьшение вязкости при увеличении концентрации пластификатора от 5 до 15% масс. В другой работе ПЭГ-200 использован в качестве

пластификатора для получения волокна из расплава ПАН в интервале температур от 100°C до 190°C [13].

Тенденция к использованию водорастворимых полимеров в составе композиций на основе сополимеров АН для расплавного формования волокон отражена в патентной литературе на примере поливинилового спирта, поливинилпирролидона и других. Примечательно, что в различных патентах их роль в рецептуре обозначена по-разному: пластификатор, компатибилизатор, порообразователь или загуститель. Так, в [14] используют пластифицированную композицию на основе ПАН или сополимера АН для получения пленки толщиной от 0,025 до 3 мм. Композиция включает от 60 до 90 масс.% полимера и от 10 до 40 масс.% вспомогательного агента. Агент содержит до 30 масс.% загустителя: ПЭГ, поливинилового спирта, гидроксэтилцеллюлозы, полиакриламида. Оставшаяся часть составляет один из классических растворителей ПАН: ДМСО, ДМАА, ДМФА или водный раствор роданида натрия, азотной кислоты или хлорида цинка с концентрацией от 60 масс.% и выше. Пластифицируемый полимер также должен включать не менее 90 масс.% акрилонитрила, а также две группы сомономеров. В первую входят метилакрилат, метилметакрилат, метакрилонитрил, винилацетат или акриламид, во вторую – итаконовая кислота, аллилсульфонат и металилсульфонат натрия, винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, диметиламиноэтилакрилат. Водорастворимые поливинилпирролидон, ПЭГ или поливиниловый спирт в соотношении сополимер АН : водорастворимый полимер : пластификатор от 1:0,1:5 до 9:3:1 использованы также в патенте [15]. В качестве пластификаторов сополимера АН с метилакрилатом, метилметакрилатом, итаконовой кислотой, акриламидом, метакриловой кислотой со средневязкостной молекулярной массой (M_v) от 30 до 100 кг/моль могут быть использованы этилен- и пропиленкарбонат, вода и ионные жидкости: галогениды, ацетаты, нитраты, тетрафторбораты, трифторацетаты алкиламмония и фосфония, N,N-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния [16]. После формования и вытяжки волокна при температуре от 80°C до 350°C со скоростью от 100 до 1500 метров в минуту волокно промывают экстрагентом при температуре от 30°C до 200°C. В качестве экстрагента используют метанол, этанол, пропанол, бутанолы, октанол, этиленгликоль, бутандиол, глицерин, н-гексан, ацетон, этилацетат, изоамилацетат, фосфат, карбоновую кислоту, серную кислоту, сульфоновую кислоту и воду. Экстракция водорастворимого полимера водой или органическим растворителем для отделения от ПАН-прекурсора после расплавного формования предложена также компанией Boeing [17]. В качестве такого полимера могут быть использованы полилактид или другие полиэферы, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полиакриламид в соотношении от 20:80 до 80:20. При этом сополимер АН включает не менее 85 масс.% звеньев акрилонитрила, а также звенья винилхлорида или винилиденхлорида.

В качестве со-пластификатора для сополимеров АН используют не только водорастворимые полимеры, но также лигнин и целлюлозу. Применение лигнина имеет несколько преимуществ [18]. Во-первых, он хорошо совместим с ПАН, поскольку содержит большое количество полярных групп, образующих водородные связи с цианогруппой в полиакрилонитриле. Во-вторых, в процессе окисления лигнина происходит выделение кислорода, что способствует более равномерному окислению ПАН. В патенте [19] в качестве со-пластификатора для ПАН и сополимеров АН, смеси ПАН или сополимера с лигнином использован диметилсульфон. Компонд в форме гранул получали смешением порошков ПАН или сополимера, лигнина и диметилсульфона с последующей экструзией при температуре до 180°C. Доля диметилсульфона в смеси составляет от 40 до 60 масс.%. При использовании лигнина массовое соотношение ПАН и лигнина составляет от 50:50 до 70:30. Используемый сополимер содержит до 15 мол.% метилакрилата, винилацетата, этилвинилового эфира, винилбромид, винилиденхлорида или винилхлорида и обладает M_v от 50 до 250 кг/моль. По утверждению авторов, оптимальный сополимер характеризуется $M_v = 80$ кг/моль и содержит 8 масс.% метилакрилата. Прекурсор углеродного волокна получают экструзией через капилляр диаметром 200 мкм при температуре от 150°C до 220°C со скоростью намотки от 40 до 100 м/мин. Для удаления

пластификатора после формования волокно промывают в воде при температуре порядка 95°C в течение 10–300 секунд. Пластифицированную смесь ПАН и лигнина для формования волокон используют также в патенте [18]. В патенте не раскрыты конкретные пластификаторы, но указано, что используют ионные жидкости. Смещение компонентов и формование волокон ведут при температурах от 140°C до 220°C. Перед окислением волокна промывают в воде при температуре от 20°C до 100°C. Окисление ведут при температурах от 160°C до 290°C в течение 30–40 мин. Влажность воздуха в процессе формования и окисления волокон составляет от 5 до 10%.

Для получения композита, пригодного для расплавного формования, в [20] в ПАН вводили гемицеллюлозу. Гемицеллюлоза представляет собой полисахарид, аналогичный по структуре целлюлозе, но обладающий меньшей молекулярной массой. Для этого ПАН и гемицеллюлозу смешивали в массовом соотношении от 100:20 до 100:40, а затем формовали волокно. Примечательно, что предложенная технология исключает операцию удаления гемицеллюлозы. Для получения углеродного волокна диаметром от 14 до 15 мкм с пределом прочности более 5,7 ГПа и модулем упругости более 230 ГПа полученное волокно последовательно подвергают стадиям окисления, низкотемпературной и высокотемпературной карбонизации. Окисление ведут в аэробной атмосфере в течение 1 ч при последовательном увеличении температуры от 150°C до 200°C со скоростью 10°C/10 минут. По завершении окисления прекурсор теряет способность к плавлению. После этого низкотемпературную карбонизацию ведут при пониженном давлении при температурах от 260°C до 350°C в течение 45–180 с, затем ведут высокотемпературную карбонизацию при температурах от 450°C до 600°C в течение от 1–2 мин и при температурах от 900°C до 1400°C также в течение от 1–2 мин.

Помимо совмещения ПАН с водорастворимыми полимерами или лигнином, наиболее исследуемыми внешними пластификаторами в настоящее время являются ионные жидкости. В обзоре [21] рассмотрены вопросы механизма пластификации, параметров процесса расплавного формования, а также химических реакций, протекающих в ходе формования волокон. Показано, что, в первую очередь, пластифицирующий эффект зависит от температуры переработки и полярности пластификатора. Одним из наиболее перспективных пластификаторов является хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ([Bmim]Cl), который образует водородные связи не только с нитрильной, но и с другими полярными группами полимера, что обеспечивает возможность использования [Bmim]Cl для пластификации сополимеров на основе акрилонитрила. Предполагаемое взаимодействие пластификатора и полимера показано на рис. 1.

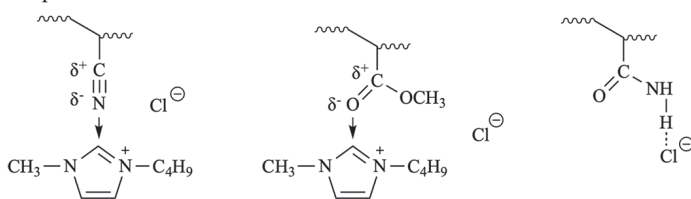


Рис. 1. Схемы взаимодействия между звеньями сополимера и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия.

В зависимости от молекулярной массы и состава сополимера используют [Bmim]Cl в количестве от 40 до 70 масс.%. В ходе формования волокна при температуре 180°C можно достичь постоянного значения вязкости в течение 25 мин. При температурах выше 180°C происходит увеличение вязкости, которое связывают с протеканием реакций циклизации. Начало циклизации подтверждает также появление полосы при 1620 см⁻¹ в ИК-спектре, соответствующей C=C и C=N группам. После формования волокна проводят его вытяжку в воде. Одновременно происходит выщелачивание хорошо растворимого в воде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия. Поскольку вода также является пластификатором для ПАН, в водной среде вытяжку можно проводить при температуре 60°C, хотя температура стеклования ПАН волокон составляет порядка 90°C.

Использование в качестве пластификаторов ионных жидкостей является также и основным направлением патентования. Согласно

пластификаторов иной. Такие пластификаторы сшивают макромолекулы ПАН и тем самым препятствуют плавлению волокон. При поиске реакционноспособных пластификаторов сополимеров на основе акрилонитрила должны быть учтены:

- звенья, которые могут быть внесены в цепь ПАН-сополимера для последующей модификации по боковым группам;
- реакции, в том числе клик-реакции, приводящие к образованию связи между звеньями полимера и пластификатора;
- структуры пластификаторов, разработанные в настоящее время для различных полимеров.

Данные о пластификаторах, реагирующих с нитрильной группой, на данный момент не были обнаружены в научной или патентной литературе. При этом известно, что нитрильная группа вступает в реакции, позволяющие привить к полиакрилонитрилу органические вещества различного строения: реакции с производными гидразина, с аминами, в том числе диаминами, аминокислотами [33]. Отдельный потенциальный интерес представляют собой клик-реакции циклоприсоединения к нитрильным группам азидов. Так, в работе [34] описана реакция нитрильных групп ПАН с триметилазидосилоном, показанная на рис. 5. Циклоприсоединение вели в диметилформамиде при 60°C в течение 2 ч. Подобный подход может быть использован для получения реакционноспособных пластификаторов с азидными концевыми группами, способных реагировать со звеньями акрилонитрила.

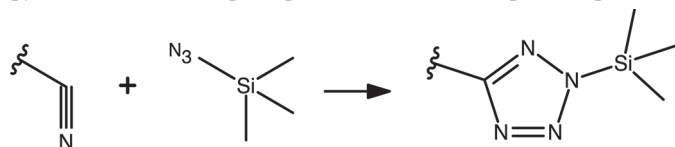


Рис. 5. Схема реакции полиакрилонитрила и триметилазидосилона.

Среди существующих подходов основной потенциал для акрилонитрил-содержащих сополимеров представляет модификация по атому хлора распространенных сомономеров – винилхлорида и винилиденхлорида. Так, расплавный ПАН-прекурсор, запатентованный компанией Boeing [17], может включать до 15 масс.% звеньев винилхлорида или винилиденхлорида. Также до 15 масс.% этих сомономеров может содержать сополимер на основе акрилонитрила со средневязкостной молекулярной массой от 50 до 250 кг/моль, пластифицированный диметилсульфоном [19]. Реакционноспособные пластификаторы, реагирующие со звеньями винилхлорида, хорошо известны [35, 36]. При разработке реакционноспособных пластификаторов для ПВХ решается задача снижения их выпотевания, а не образования поперечных связей между макромолекулами. Тем не менее, те же принципы могут быть использованы и для пластификаторов ПАН-сополимеров. Предложенные Наварро и др. [37] реакционноспособные пластификаторы для ПВХ на основе фталатов – бис(2-этилгексил)-4-меркаптофталат и бис(2-этилгексил)-4-меркаптоизофталат – образуют ковалентные связи с поливинилхлоридом за счет реакции атома хлора винилхлорида и меркаптана, как показано на рис. 6. Чтобы доказать образование ковалентных связей, авторы сравнивают скорость миграции этих пластификаторов и коммерческого бис(2-этилгексил)фталата.

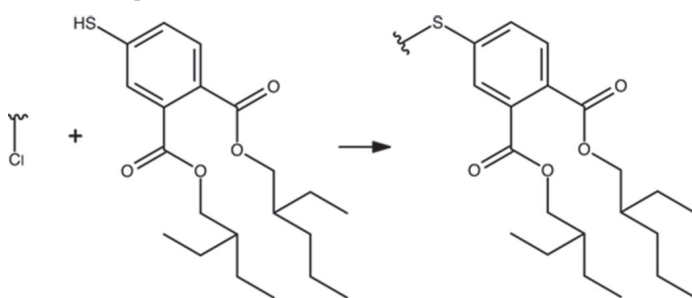


Рис. 6. Схема реакции поливинилхлорида и бис(2-этилгексил)-4-меркаптофталата.

Модификацию ПВХ реакционноспособным пластификатором проводят в растворе в циклогексаноне при 60°C в атмосфере азота в присутствии карбоната калия. Полученный продукт высаживают в смесь метанола и воды в соотношении 2:1. Авторами показано, что бис(2-этилгексил)фталат сильнее снижает температуру стек-

лования, чем модифицированные тиолсодержащие пластификаторы, связанные с ПВХ. Если при содержании 20 мол.% диизооктилфталата температура стеклования композиции на основе ПВХ составляет порядка минус 60°C, то добавление до 30 мол.% реакционноспособных пластификаторов не позволяет снизить температуру стеклования ПВХ с 85°C до значений ниже 0°C. При этом миграция пластификатора при экстракции практически полностью отсутствует, что подтверждает реакционную способность тиолов при пластификации полимеров, содержащих звенья винилхлорида.

В другой работе [38] те же авторы исследовали пластификатор, связывание которого с ПВХ происходит при взаимодействии атома хлора винилхлорида и тиолята натрия (рис. 7). R₁ – R₄ на рис. 7 могут представлять собой как алифатические углеводороды, так и коммерчески доступные олигомерные моноамины на основе полиэтилен- или полипропиленгликоля. Примечательно, что именно полиэфирамины позволили максимально снизить температуру стеклования композиции.

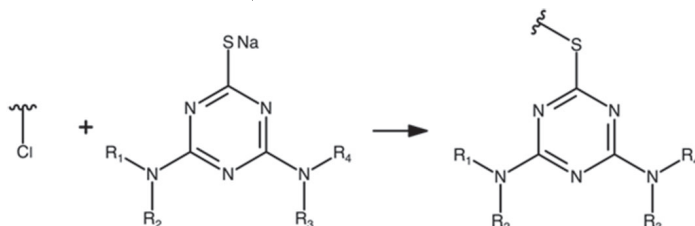


Рис. 7. Схема реакции поливинилхлорида и тиолята натрия.

Авторами патента [39] предложен другой подход к прикреплению сложноэфирного пластификатора к поливинилхлориду. Процесс модификации поливинилхлорида включает реакцию атома хлора винилхлорида и диамина с последующим прикреплением ко второй непрореагировавшей аминогруппе галогенированного пластификатора на основе фталата, как показано на рис. 8. В качестве амина авторы используют этилендиамин, а сложноэфирный пластификатор получен конденсацией 4-бромфталевого ангидрида и изогептилового или изононилового спирта. Реакцию ведут в растворе тетрагидрофурана в избытке этилендиамина при температуре не выше 55°C.

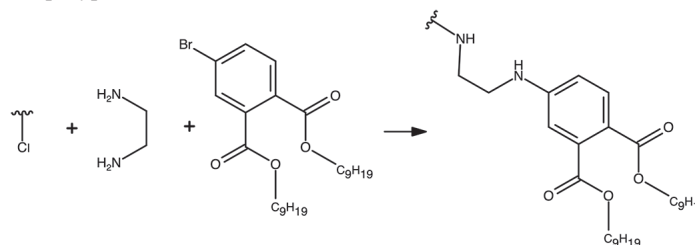


Рис. 8. Схема реакции поливинилхлорида, диамина и галогенированного пластификатора.

Схожий способ модификации использован в работе [40]. Авторы используют пластификатор на основе бутилового эфира карданола (рис. 9). Реакцию ведут в растворе ДМФА при 80°C. Авторы показали, что увеличение соотношения ПВХ и пластификатора в ходе реакции с 0 до 5:4 снижает температуру стеклования с 85,6°C до 49,3°C.

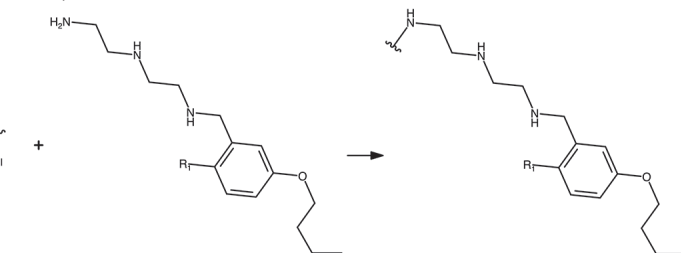


Рис. 9. Схема реакции поливинилхлорида и пластификатора на основе бутилового эфира карданола.

Другим известным подходом к получению реакционноспособных пластификаторов является использование клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения [35], показанной на рис. 10. Примечательно, что триазолы, продукты этой реакции, схожи по строению с винилимидазолом, который является одним из распро-

страненных сомономеров для получения расплавных ПАН-прекурсоров. Так, например, он использован в качестве сомономера для получения расплавного ПАН-прекурсора в работах [41, 42]. Можно предположить, что триазолы потенциально могут оказывать схожее воздействие на свойства акрилонитрил-содержащих сополимеров.

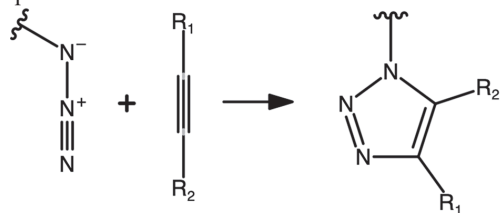


Рис. 10. Схема реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Сополимеры акрилонитрила и винилтриазола в настоящее время описаны в литературе. Поздняков и др. [43] получали и охарактеризовывали сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола и акрилонитрила в соотношении звеньев 1:1. Исследование термических свойств или циклизации не было целью этой работы, однако авторы показали, что полимеры термически стабильны до температур от 270°C до 320°C.

Для протекания реакции азид-алкинового циклоприсоединения необходимо, чтобы полимер содержал боковую азидную функциональную группу. В настоящее время эту клик-реакцию используют при модификации ПВХ реакционноспособным пластификатором, для чего изначально ПВХ модифицируют азидом натрия, как показано на рис. 11, а пластификатор, в свою очередь, должен содержать алкин.

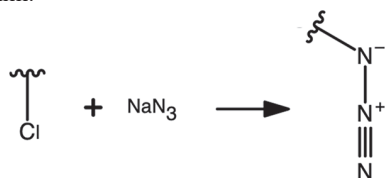


Рис. 11. Схема реакции поливинилхлорида и азиды натрия.

В работе [44] предложен способ связывания с поливинилхлоридом классических для него пластификаторов на основе фталата. Эти пластификаторы модифицируют таким образом, чтобы они содержали концевые алкины. Прикрепление пластификатора к полимерной цепи ведут двумя различными способами. В первом случае реакцию проводят в смеси ТГФ и воды в соотношении 6:1 в течение 24 ч. Особенностью процесса является использование катализатора – сульфата меди и аскорбиновой кислоты. Во втором случае процесс ускоряют повышением температуры – для этого его ведут в ДМФА при 100°C также в течение 24 ч. В другой работе тех же авторов [45] описано использование веществ, которые образуют триазольные структуры, схожие по строению с известными пластификаторами на основе фталата: ди(2-этилгексил)-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата, ди(п-бутил)-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата, диметил-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата. Реакцию азид-алкинового циклоприсоединения проводят в ТГФ в течение 27 ч. В работе [46] авторами использован пластификатор на основе триэтилцитрата. Реакцию осуществляют в ДМФА при температуре 30°C в присутствии бромиды меди и 5,5-диметил-2,2-дипиридила в течение 24 ч. Авторы показали, что привитый пластификатор обладает практически нулевой миграцией при экстракции в воде, этаноле, уксусной кислоте и петролейном эфире.

Авторы работы [47] в качестве модификатора использовали модифицированный сверхразветвленный полиглицерин. Среднечисловая молекулярная масса пластификатора составила порядка 1600 г/моль. Степень азидирования ПВХ авторы контролировали изменением времени реакции с NaN_3 в ДМФА при 60°C. За 0,5, 1, 1,5 и 2 ч были достигнуты степени азидирования 1,8, 3,6, 5,8 и 9% соответственно. Также авторы показали, что в ходе клик-реакции была достигнута конверсия азидных групп, близкая к 100%. Можно предположить, что пластификаторы на основе полиглицеринов будут так же актуальны. В работе [48] также описан альтернативный способ прививки через реакцию азид-алкинового циклоприсоединения пластификатора на основе карданола, аналогичного полученному ранее в другой работе [40].

Другой подход может быть основан на использовании эпоксидных групп, которые, как известно, обладают высокой активностью в реакциях с аминами, гидроксильными и кислотными группами. В патенте [49] описана композиция, в которой сополимер этилена виниловыми эфирами связан с реакционноспособным пластификатором. В качестве пластификатора использовано эпоксидированное льняное или соевое масло. Кроме пластификатора, композиция содержит органический пероксид. Органический пероксид при активации дает радикалы, инициирующие отщепление радикала водорода, появление активных радикалов на цепи и образование углерод-углеродных сшивок в полимере. Реакционноспособный пластификатор содержит эпоксидные группы, которые реагируют с гидроксильными группами в сополимере и образуют ковалентные связи или соединения между пластификатором и сополимером.

Авторами патента [50] реакционная способность эпоксидов при взаимодействии с кислотными группами использована для пластификации крахмала. Композиция включает от 25 до 40 м.ч. реакционноспособного пластификатора на 55–70 м.ч. крахмала. Пластификатор представляет собой эпоксидированное растительное масло.

Во многих других патентах, где описаны реакционноспособные эпоксидные пластификаторы, не используют реакции эпоксидной группы с реакционноспособными группами полимера. Так, например, в патенте [51] реакционноспособный эпоксидный пластификатор добавляют до проведения катионной полимеризации мономеров. Аналогично такие пластификаторы добавляют к эпоксидным смолам до отверждения, как в патентах [52–54]. Также авторами работы [55] была изучена пластификация поливинилхлорида жидким эпоксидированным натуральным каучуком. В патенте [56] описан пластификатор для поливинилхлорида на основе акриловой кислоты, метакриловой кислоты, диаллилмалеата, эпоксиакрилата и ненасыщенных полиэфиров. В обоих случаях проводят УФ-отверждение пластификаторов.

Наконец, интерес представляет модификация сополимеров на основе акрилонитрила пластификаторами посредством реакций переэтерификации. Эфиры акриловых и метакриловых кислот, в частности, метилакрилат [14, 16, 19, 21], являются наиболее распространенными сомономерами для получения акрилонитрил-содержащих сополимеров. Сведений о реакционноспособных пластификаторах для полимеров на основе эфиров акриловых и метакриловых кислот не было обнаружено в научной и патентной литературе. Однако известно, что сложные эфиры вступают в реакции переэтерификации, что отражено в различных публикациях, посвященных модификации полиметилметакрилата [57–60]. Наибольшую активность проявляют мономеры, содержащие гидроксильные группы. Известно также, что процесс может протекать в твердой фазе, как с катализатором переэтерификации, так и без катализатора. Таким образом, переэтерификация является еще одним потенциальным подходом к разработке пластификаторов для расплавных ПАН-сополимеров, содержащих звенья метилакрилата.

Заключение

Проведенный анализ научной и патентной литературы показывает, что использование пластификаторов является эффективным инструментом регулирования свойств сополимеров акрилонитрила при их переработке по расплавной технологии. Показано, что наибольшее распространение получили внешние пластификаторы, как классические (вода, глицерин и органические растворители), так и водорастворимые полимеры и лигнин, используемые в качестве со-пластификаторов. Наиболее перспективными внешними пластификаторами в настоящее время являются ионные жидкости.

Поскольку использование традиционных пластификаторов сопряжено с риском плавления прекурсора на стадии термоокислительной стабилизации, перспективным направлением является разработка мономеров-пластификаторов и реакционноспособных пластификаторов, способных химически взаимодействовать с полимерной матрицей. Рассмотрены существующие решения, касающиеся пластификаторов, реагирующих с сомономерными звеньями винилхлорида, и предложены направления для создания пластификаторов, реагирующих со звеньями акрилонитрила, акрилатов и метакрилатов.

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

- Chernikova E.V., Osipova N.I., Plutalova A.V., Toms R.V., Gerwald A.Y., Prokopov N.I., Kulichikhin V.G. Melt-Spinable Polyacrylonitrile – An Alternative Carbon Fiber Precursor // *Polymers*. 2022. Vol. 14, N23. P. 5222. DOI: 10.3390/polym14235222.
- Bisheh H., Abidin Y. Carbon Fibers: From PAN to Asphaltene Precursors; A State-of-Art Review // *C*. 2023. Vol. 9, N1. P. 19. DOI: 10.3390/c9010019.
- Ahn H., Yeo S.Y., Lee B.-S. Designing Materials and Processes for Strong Polyacrylonitrile Precursor Fibers // *Polym*. 2021. Vol. 13, N17. P. 2863. DOI: 10.3390/polym13172863.
- Morishita T., Narita M., Matsushita M., Hayashida K., Nomura K., Taniguchi S., Kikuzawa Y., Sakakura N., Tanaka H., Katagiri Y., Okamoto A., Mouri M., Mori H., Kunitomo A., Kawai H., Shigemitsu N. Carbon fibre production using an ecofriendly water-soluble precursor // *Nat. Commun*. 2025. Vol. 16. P. 4614. DOI: 10.1038/s41467-025-59841-9.
- 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.
- 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. Соплимеры акрилонитрила с алкил(мет)акрилатами для получения волокон по расплавной технологии // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2025. Т. 67. С. 101–111.
- Ludwig K.B., Correll-Brown R., Freidlin M., Garaga M.N., Bhat-tacharyya S., Gonzales P.M., Cresce A.V., Greenbaum S., Wang C.S., Kofinas P. Highly conductive polyacrylonitrile-based hybrid aqueous/ionic liquid solid polymer electrolytes with tunable passivation for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2023. Vol. 453. P. 142349. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142349.
- Патент №102242408 Китай, МПК D01D 5/08, D01D 10/00, D01F 6/54. High-Fibrillated Polyacrylonitrile (PAN) Pulp Manufactured by Spinning of Water-Plasticized Melt Colloid: N 201010174671.1: заявл. 13.05.2010: опубл. 16.11.2011 / You X., You S., Chen H. – 6 с.
- Shamsuri N.A., Rojudi Z.E., Vicxeant V.T., Noor I.M., Kadir M.F.Z., Shukur M.F. Plasticized lithium iodide-doped polyacrylonitrile-methylcellulose blend electrolytes for supercapacitor application // *Ionics*. 2023. Vol. 29, N10. P. 4243–4252. DOI: 10.1007/s11581-023-05122-8.
- Pignanelli F., Romero M., Faccio R., Momburá A.W. Short- and long-range structure correlations with ionic transport near the glass transition for lithium-ion polyacrylonitrile-based electrolytes using DMSO plasticizer // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. Vol. 561. P. 120744. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120744.
- Патент №20150035183 США, МПК C01B 31/02, D01D 1/02, D01D 5/12, D01D 5/16, D02J 1/22, D01F 9/22, D01D 1/04, D01D 5/08, D01D 10/02, D01F 1/10, D01F 6/18, D01D 5/06, D01D 10/06, D01F 1/02, B05D 1/00, B05D 1/18. Process of Melt-Spinning Polyacrylonitrile Fiber: N 14519076: заявл. 20.10.2014: опубл. 05.02.2015 / Muhuo Y., Huaiping R., Keqing H., Zhaohua W., Yiwei Z., Qinli D. – 19 с.
- Im Y.M., Nathanael A.J., Jung M.H., Lee S.O., Oh T.H. Effect of Polyethylene Glycol on Melt Spinning of Poly(Acrylonitrile-co-1-Vinylimidazole) // *Fibers Polym*. 2022. Vol. 23, N2. P. 321–326. DOI: 10.1007/s12221-021-0180-1.
- Патент №1020210025231 Южная Корея, МПК D01F 6/18, D01D 5/098, D01F 1/10, D01F 9/22. Polyacrylonitrile Fiber and Method for Manufacturing Same: 1020190104938: заявл. 27.08.2019: опубл. 09.03.2021 / Yun S.N., Cha J.H., Lee S.O., Lee J.H.
- Патент №103540070 Китай, МПК C08L 33/20, C08L 71/08, C08L 29/04, C08L 33/26, C08K 5/20, C08K 5/41, B29C 69/00, B29C 47/92, C01B 31/04. Polyacrylonitrile Film and Preparation Method Thereof: N 201310474373.8: заявл. 11.10.2013: опубл. 29.01.2014 / Tian J. – 18 с.
- Патент № 03521098 Китай, МПК B01D 71/42, B01D 69/08, B01D 67/00. Method for Preparing Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membrane: N 201310507300.4: заявл. 24.10.2013: опубл. 22.01.2014 / He C., Li X., Ma B., Zhao X. – 12 с.
- Патент №103556282 Китай, МПК D01F 6/54, D01F 1/10, D01F 1/08, D01D 5/08, D01D 5/24. Preparation Method for Novel Warm-Keeping Type Polyacrylonitrile Hollow Fiber: N 201310509055.0: заявл. 24.10.2013: опубл. 05.02.2014 / He C., Li X., Zhao X., Ma B. – 13 с.
- Патент №20120213985 США, МПК C08L 33/20, C08L 71/08, C08L 29/04, C08L 33/26, C08K 5/20, C08K 5/41, B29C 69/00, B29C 47/92, C01B 31/04. Continuous, Carbon-Nanotube-Reinforced Polymer Precursors and Carbon Fibers: N 13463336: заявл. 03.05.2012: опубл. 23.08.2012 / Tsotsis T.K. – 11 с.
- Патент №103993382 Китай, МПК D01F 8/08, D01F 8/18, D01F 1/10, D01F 11/06, D01F 9/22, D01D 5/08, D01D 1/04, D01D 5/14, D01D 10/02. Method for Improving Pre-Oxidation Speed of Polyacrylonitrile Fiber through Physical Blending: N 201410240740.2: заявл. 30.05.2014: опубл. 20.08.2014 / Yu M., Chen L., Liu S., Zheng Y., Han K. – 8 с.
- Патент №2023225010 международный, МПК D01D 5/10, D01F 9/17, D01F 9/22, D01F 8/08. Melt Spinning Lignin/Acrylic Fibers: N PCT/US2023/022408: заявл. 16.05.2023: опубл. 23.11.2023 / Ford E.N., Jimenez J., Salzmann I. – 60 с.
- Патент №115874312 Китай, МПК D01F 9/16, D01F 9/22, D01F 8/18, D01F 8/08, D01D 5/08. Hemicellulose/Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber and Preparation Method Thereof: N 202211610449.0: заявл. 12.12.2022: опубл. 31.03.2023 / Li N., Peng X., Deng J., Zhou J., Dong H., Liu Y., Xia D. – 8 с.
- 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.
- Патент №20220235493 США, МПК D01D 5/08, D01D 10/06, D01F 6/18, D01F 9/22, D01F 6/54, D01D 5/10. Plasticized Melt Spinning Process Using Ionic Liquids for Production of Polyacrylonitrile Fibers: N 17580851: заявл. 21.01.2022: опубл. 28.07.2022 / Sheng D., Huimin L., Martin H.J. – 37 с.
- Патент №112723771 Китай, МПК C04B 16/06, D01D 1/04, D01D 5/098, C04B 28/00. Preparation Method and Application of Polyacrylonitrile-Functionalized Carbon Nanotube Composite Fiber: N 202011582446.1: заявл. 28.12.2020: опубл. 30.04.2021 / Li X., Liu F. – 12 с.
- Патент №111155201 Китай, МПК D01F 8/08, D01F 1/09, D01D 5/34. Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fiber and Preparation Method and Application Thereof: N 202010005230.2: заявл. 03.01.2020: опубл. 15.05.2020 / Li X., Xie J. – 7 с.
- Патент №111101225 Китай, МПК D01F 6/54, D01F 1/10, D01F 11/06. Preparation Method of Polyacrylonitrile Nano-Fiber: N 202010005244.4: заявл. 03.01.2020: опубл. 05.05.2020 / Li X., Shao S., Zhu G., Huang C. – 6 с.
- Патент №102251320 Китай, МПК D01F 11/06, D01F 6/18. Method for Preparing Fast-Oxidized Polyacrylonitrile Fiber: N 201110182715.X: заявл. 30.06.2011: опубл. 23.11.2011 / Yu M., Tian Y., Han K., Rong H., Qin H., Yan B., Wang D. – 8 с.
- Патент №101545148 Китай, МПК D01D 5/08, D01D 1/02, D01D 10/00, D01D 10/02, D01D 10/06, D01F 6/54. Method for Melt Spinning of Polyacrylonitrile PAN by Taking Imidazole Ionic Fluid as Plasticizing Agent: N 200910048603.8: заявл. 31.03.2009: опубл. 30.09.2009 / Yu M., Wang Z., Han K., Rong H., Zhang Y., Teng C., Deng Z. – 10 с.
- Патент №101586265 Китай, МПК D01F 6/54, D01D 5/08, D01F 9/22. Method for Preparing Pre-Oxidized Polyacrylonitrile Fiber by Melt Spinning: N 200910053212.5: заявл. 17.06.2009: опубл. 25.11.2009 / Yu M., Rong H., Han K., Wang Z., Teng C., Zhang Y., Tian Y., Deng Z., Dong Q. – 11 с.
- Патент №111155237 Китай, МПК D04H 3/005, D01D 5/34, D01F 8/06, D01F 8/08, D01F 1/10. Composite Spinning Melt-Blown Non-Woven Fabric with Antibacterial Function and Preparation Method and Application Thereof: N 202010000406.5: заявл. 02.01.2020: опубл. 15.05.2020 / Wu L., Chen L., Wang Y., Song B., Liu S. – 8 с.
- Патент №113089182 Китай, МПК D04H 1/541, D04H 1/56, D06B 3/10, D06B 23/04, D01F 8/06, D01F 8/08, D01F 8/18, D01F 8/02,

- DOI1F 1/10. Melt-Blown Non-Woven Fabric with Good Antibacterial Capacity and Production Method Thereof: N 202110242334.X: заявл. 05.03.2021: опубл. 09.07.2021 / Zhou X., Deng Z. – 15 с.
31. 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.
32. Yılmaz M., Sür N.C., Eren T., Akar A. Alendronic acid bearing acrylic monomer to produce heat resistant polyacrylonitrile copolymer and nanofibers // *J. Polym.-Plast. Technol. Mater.* 2021. Vol. 60, N17. P. 1833–1844. DOI: 10.1080/25740881.2021.1934015.
33. Sruthi P.R., Anas S. An overview of synthetic modification of nitrile group in polymers and applications // *J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 58, N8. P. 1039–1061. DOI: 10.1002/pol.20190190.
34. Umirov N., Moon S., Park G., Kim H.-Y., Lee K.J., Kim S.-S. Novel silane-treated polyacrylonitrile as a promising negative electrode binder for LIBs // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 815. P. 152481. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152481.
35. Bodaghi A. An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers // *Polym. Adv. Technol.* 2020. Vol. 31, N3. P. 355–367. DOI: 10.1002/pat.4790.
36. Патент №3557049 США, МПК C08F 259/00, C08F 259/04. Reactive mixtures of thermoplastic vinyl chloride polymers with reactive plasticizers: N 3557049D: заявл. 17.09.1968: опубл. 19.01.1971 / Muskat I.E. – 5 с.
37. Navarro R., Pérez Perrino M. N., Gómez Tardajos M., Reinecke H. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, N5. P. 2377–2381. DOI: 10.1021/ma902740t.
38. Navarro R., Pérez Perrino M., García C., Elvira C., Gallardo A., Reinecke H. Highly Flexible PVC Materials without Plasticizer Migration As Obtained by Efficient One-Pot Procedure Using Trichlorotriazine Chemistry // *Macromolecules.* 2016. Vol. 49, N6. P. 2224–2227. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00214.
39. Патент №9567417 США, МПК C08F 8/32, C08J 3/18, C08F 114/06, C08L 27/24, C08L 27/22, C08L 27/06. Polymeric materials having phthalate plasticizers covalently bonded to a polymer chain: N 14871348: заявл. 30.09.2015: опубл. 14.02.2017 / Muskat I.E. – 7 с.
40. Jia P., Hu L., Shang Q., Wang R., Zhang M., Zhou Y. Self-Plasticization of PVC Materials via Chemical Modification of Mannich Base of Cardanol Butyl Ether // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, N8. P. 6665–6673. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00900.
41. Rusli W., Tan S.W.B., Parthiban A., van Herk A. M. Free radical solution copolymerization of monomers of dissimilar reactivity – influencing chemical composition distribution and properties of copolymers of methyl methacrylate and N-vinyl imidazole by varying monomer feeding profiles // *Polymer.* 2022. Vol. 247. P. 124774. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124774.
42. Abeykoon N.C., Mahmood S.F., Alahakoon S.B., Wunch M., Smaldone R. A., Yang D.J., Ferraris J.P. High Surface Area Carbon Fiber Supercapacitor Electrodes Derived from an In Situ Porogen Containing Terpolymer: Poly(acrylonitrile-co-1-vinylimidazole-co-itaconic Acid) // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, N9. P. 8988–8999. DOI: 10.1021/acsaem.1c01253.
43. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Korzhova S.A., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Prozorova G.F. Synthesis and Characterization of Silver-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer // *J. Nanomater.* 2019. Vol. 2019. P. 4895192. DOI: 10.1155/2019/4895192.
44. Earla A., Li L., Costanzo P., Braslau R. Phthalate plasticizers covalently linked to PVC via copper-free or copper catalyzed azide-alkyne cycloadditions // *Polymer.* 2017. Vol. 109. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.014.
45. Earla A., Braslau R. Covalently linked plasticizers: triazole analogues of phthalate plasticizers prepared by mild copper-free “click” reactions with azide-functionalized PVC // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. Vol. 35, N6. P. 666–671. DOI: 10.1002/marc.201300865.
46. Jia P., Hu L., Feng G., Bo C., Zhang M., Zhou Y. PVC materials without migration obtained by chemical modification of azide-functionalized BODAGHI PVC and triethyl citrate plasticizer // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 190. P. 25–30. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.005.
47. Lee K.W., Chung J.W., Kwak S.-Y. Structurally enhanced self plasticization of poly (vinyl chloride) via click grafting of hyperbranched polyglycerol // *Macromol. Rapid Commun.* 2016. Vol. 37, N24. P. 2045–2051. DOI: 10.1002/marc.201600533.
48. Yang P., Yan J., Sun H., Fan H., Chen Y., Wang F., Shi B. Novel environmentally sustainable cardanol-based plasticizer covalently bound to PVC via click chemistry: synthesis and properties // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 16980–16985. DOI: 10.1039/C4RA15527K.
49. Патент №6476134 США, МПК C08L 33/06, C08L 31/02, C08K 5/00, C08L 75/04, C08K 5/103, C08K 5/14, C08L 75/00. Thermoplastic polymer material including a microdisperse distributed cross-linked synthetic rubber as a secondary phase and its preparation: N 09701108: заявл. 07.06.2001: опубл. 05.11.2002 / Bolz U., Fritz H.G. – 6 с.
50. Патент №116285015 Китай, МПК C08L 3/02, C08L 91/00, C08L 1/04. Water-resistant starch-based biodegradable plastic and preparation method thereof: N 202310344880.3: заявл. 03.04.2023: опубл. 23.06.2023 / Yang J., Xu S., Wang W., Wang J., Wang R. – 8 с.
51. Патент №20150004374 США, МПК C09D 183/06, C09D 11/101, C08K 5/00, C08K 5/5435, C08G 77/14. Plasticized UV/EB cured coatings: N 13930393: заявл. 28.06.2013: опубл. 01.01.2015 / Nahm S., Venable L.G. – 12 с.
52. Патент №020190044711 Корея, МПК C09D 163/00, C09D 5/24, C09D 7/40, H01B 1/12. Antistatic water-soluble clear epoxy coating composition and floor coating method using same: N 1020170136305: заявл. 20.10.2017: опубл. 02.05.2019 / Anh G.H., Leong G.W., Kim T.Y. – 5 с.
53. Патент №100787646* Корея, МПК C04B 14/02, C04B 24/24, C04B 24/08. Mortar composition for repairing and reinforcing marine concrete structures, which comprises a base epoxy resin, a reactive plasticizer, a curing agent and a mixed aggregate, and a method for repairing and reinforcing concrete structures by using the same: N 1020070025337: заявл. 15.03.2007: опубл. 13.12.2007 / Kim E.Y., Kim D.Y. – 5 с.
54. Патент №4859268 США, МПК C04B 26/00, C04B 26/14, H01B 1/22, H05K 3/32. Method of using electrically conductive composition: N 07199875: заявл. 27.05.1988: опубл. 22.08.1989 / Joseph C.A., Petrozello J.R. – 5 с.
55. Liew J.J., Yusof N.H., Ang D.T.-C. Enhancing flexibility and durability of PVC with liquid epoxidized natural rubber: Innovative UV treatment to mitigate plasticizer migration // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2024. Vol. 30, N6. P. 1635–1649. DOI: 10.1002/vnl.22147.
56. Патент №1019830000515* Корея, МПК C08J 7/18, C08L 27/06. Nonflammable PVC sheet-like articles: N 1019790002672: заявл. 06.08.1979: опубл. 11.03.1983 / Kazuya K., Shigeru M., Ryōzo S., Kiyoshi H. – 5 с.
57. Easterling C.P., Kubo T., Orr Z.M., Fanucci G.E., Sumerlin B.S. Synthetic upcycling of polyacrylates through organocatalyzed post-polymerization modification // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 7705–7709. DOI: 10.1039/C7SC02574B.
58. Ng J.Q., Arima H., Mochizuki T., Toh K., Matsui K., Ratanasak M., Hasegawa J.Y., Hatano M., Ishihara K. Chemoselective Transesterification of Methyl (Meth)acrylates Catalyzed by Sodium (I) or Magnesium (II) Aryloxides // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, N1. P. 199–207. DOI: 10.1021/acscatal.0c04217.
59. Fleischmann C., Anastasaki A., Hawker B. P., Perrier S. Direct Access to Functional (Meth)acrylate Copolymers through Transesterification with Lithium Alkoxides // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2017. Vol. 55, N23. P. 3683–3689. DOI: 10.1002/pola.28524.
60. Wijayatunga S.K., Derr K.M., Maladeniya C.P., Saucedo-Oloño P.Y., Tennyson A.G., Smith R.C. Upcycling waste PMMA to durable composites via a transesterification-inverse vulcanization process // *J. Polym. Sci.* 2024. Vol. 62, N3. P. 554–563. DOI: 10.1002/pol.20230609.