

На правах рукописи



**Тимошенко Наталья Васильевна**

**Нитрилсодержащие  
имидобразующие акриловые  
сополимеры**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Дятлов Валерий Александрович**  
доцент кафедры химической технологии  
Российского химико-технологического университета  
имени Д.И. Менделеева

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Микитаев Абдулах Касбулатович**  
заведующий кафедрой органической химии  
и высокомолекулярных соединений  
Кабардино-Балкарского государственного  
университета им. Х. М. Бербекова

доктор химических наук  
**Хотина Ирина Анатольевна**  
ведущий научный сотрудник группы  
функциональных полимерных систем  
Института элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

**Ведущая организация:** Московский государственный университет тонких  
химических технологий имени М.В. Ломоносова

Защита состоится « 18 » сентября 2013 г. в 14.00 на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,  
д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ  
им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01

Ю.М. Будницкий

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Полиакрилимиды – терлостойкие конструкционные полимеры, работоспособные в интервале температур от -80 до +280°С. Пены, сэндвич панели и органические стекла на их основе нашли широкое применение в аэрокосмической и автомобильной промышленности, в вертолетостроении и других областях. Их получают с использованием терморреактивных композиций, приготовленных из акриловых сополимеров. Широкое распространение нашли газонаполненные материалы на основе сополимеров акрилонитрила (АН) с метакриловой кислотой (МАК). Эти быстротверждаемые многоцелевые реактопласты, имидизующиеся по реакции Риттера с образованием имидных циклов в основной цепи, обладают высокими механическими и теплофизическими свойствами. Основным методом синтеза сополимеров АН-МАК является блочная сополимеризация мономеров в тонком слое между стеклянными пластинами с предварительным введением вспомогательных веществ (вспениватели, антипирены и др.) Способ требует больших затрат ручного труда, не позволяет регулировать строение макромолекул основной цепи, а так же приводит к конверсионной неоднородности образующихся сополимеров. Разработка эффективных методов синтеза этих полиакрилимидобразующих реактопластов и материалов на их основе остается крайне актуальной задачей.

### **Цель диссертации.**

-Установление возможных путей синтеза сополимеров АН-МАК преимущественно статистической структуры.

-Выявление условий сополимеризации, влияющих на основные свойства, состав, взаимное расположение мономерных звеньев, имидизуемость и термомеханические характеристики сополимеров.

-Нахождение оптимальных условий имидизации сополимеров АН-МАК и разработка прогностических методов расчета предельной степени внутримолекулярной имидизации (ПСВИ) с учетом состава и характера расположения звеньев в макромолекулах сополимеров.

-Разработка пенообразующих композиций на основе сополимеров АН-МАК и получение газонаполненных полиакрилимидных композиционных материалов.

### **Научная новизна.**

-Обнаружено, что в процессе сополимеризации АН и МАК в воде и в органических растворителях образуется тройной сополимер, содержащий в основной цепи микроблоки из звеньев акрилонитрила и метакриловой кислоты, а также до 11 мол.% внутримолекулярных метакрилимидных циклов.

-Разработан способ сополимеризации в двухфазной водной среде, позволяющий синтезировать практически полностью неимидизованный сополимер с распределением звеньев в основной цепи, близким к статистическому.

-Установлено закономерное возрастание температуры стеклования сополимеров АН-МАК с увеличением степени внутримолекулярной имидизации. Предельная температура стеклования сополимера с максимальной степенью имидизации составляет  $T_c=165^{\circ}\text{C}$ .

-Выявлено закономерное возрастание предельной степени имидизации с уменьшением микроблочности основной цепи сополимера и разработан прогностический метод ее расчета по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. ПСВИ для сополимера, близкого к статистическому, составляет 32 мол.%.

### **Практическая ценность результатов диссертации.**

Полиакрилимидобразующие статистические сополимеры высокой имидизуемости могут быть использованы в качестве добавок для повышения теплостойкости акриловых стекол, получаемых как блочным, так и экструзионным способом. Они могут быть использованы в качестве компонентов термореактивных полиакрилимидобразующих композиций для получения высокотехнологичных конструкционных пеноматериалов. Введение добавок тройных сополимеров АН-МАК-имид позволяет регулировать плотность и повышать прочностные свойства конструкционных пен.

Образцы сополимеров АН-МАК переданы в НИИПМ им. Г.С. Петрова для испытаний.

**Апробация работы.** Отдельные результаты работы доложены на XXIV, XXV и XXVI Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2010», «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012» (Москва, Россия, 2010, 2011, 2012); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и

студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, Россия, 2012).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 161 страницах, содержит 54 рисунков и 32 таблиц. Список использованной литературы включает 105 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

В обзоре литературы проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области термореактивных полиакрилимидобразующих сополимеров, а также материалов и изделий на их основе, включая газонаполненные композиционные материалы типа Rohacell, сэндвич-конструкции и теплостойкие термоизоляционные пены.

В экспериментальной части описаны методики получения исходных сополимеров, приведены методы количественного определения их состава и микроструктуры, основные способы получения пенообразующих композиций, их вспенивания и отверждения. Описаны методы, использованные при анализе и расчете предельной степени внутримолекулярной имидизации сополимеров различного строения, а также другие методы исследования, использованные в работе.

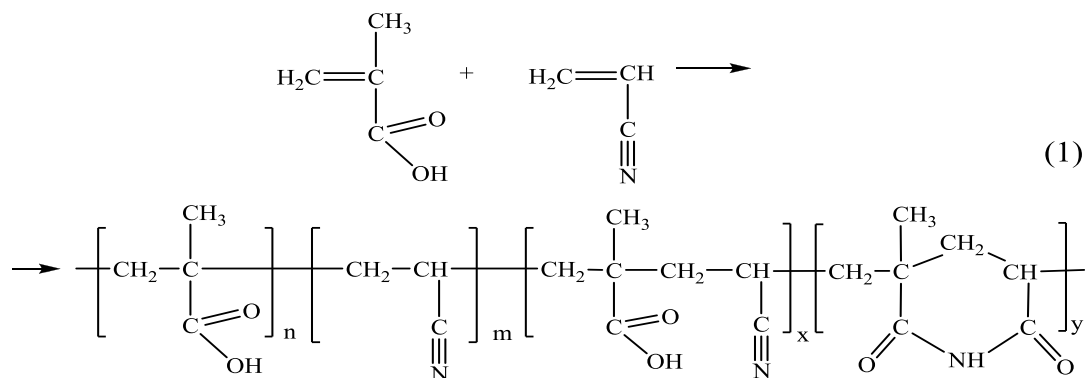
В главе «Обсуждение результатов» представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**1. Способы проведения сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты.**

Сополимеризацию АН-МАК (схема 1) проводили в условиях радикального, в том числе, окислительно-восстановительного инициирования, тремя способами: в органических растворителях, в водной среде, и в двухфазных водных системах, при

этом были реализованы основные известные режимы: растворный, осадительный, дисперсионный и смешанный.



Образующийся сополимер может содержать микроблоки четырех типов в разных сочетаниях: блоки полиметакриловой кислоты ПМАК, полиакрилонитрила ПАН, последовательности звеньев АН-МАК, способных к имидизации, и полиакрилимиды ПАИ. Константы относительной активности в сополимеризации акрилонитрила ( $r_{\text{АН}}=0,19$ ) и метакриловой кислоты ( $r_{\text{МАК}}=3,7$ ) отличаются почти в 20 раз. Этим обусловлена проблема микроблочности и конверсионной неоднородности сополимера по составу.

В этаноле процесс протекает в растворном режиме. Сополимер не выделяется в отдельную фазу вплоть до окончания реакции. Выход повышается с 16 до 80% при увеличении продолжительности процесса от 1 до 11 ч (рис.1а кривая 1). Основное увеличение выхода происходит за 4 часа, при этом образуется продукт с приведенной вязкостью в интервале от 1.0 до 1.5 дл/г, которая практически не зависит от конверсии, что характерно для растворного режима полимеризации. Напротив состав сополимера меняется и на завершающих стадиях приближается к составу исходной мономерной смеси (рис.1 б кривая 1).

В толуоле и гептане сополимеризация проходит в обычном осадительном режиме. Приведенная вязкость мало зависит от конверсии и продолжительности процесса, и укладывается в интервал от 0.4 до 0.7 дл/г. Несколько большая вязкость продукта, выделенного из гептана, обусловлена меньшей константой передачи цепи на растворитель. Как и в других случаях, состав продукта меняется в ходе реакции и зависит от конверсии (рис.1 б кривая 2). Выход сополимера повышается с 40 до 90% при увеличении продолжительности процесса от 0.5 до 10 ч (рис.1 а кривая 2).

В воде в отсутствие добавок сополимеризация начинается как растворная, однако при конверсии выше 50% сополимер выделяется в отдельную фазу. После 70%-ной конверсии, происходит агломерация набухших частиц с образованием блока (фракция 1).

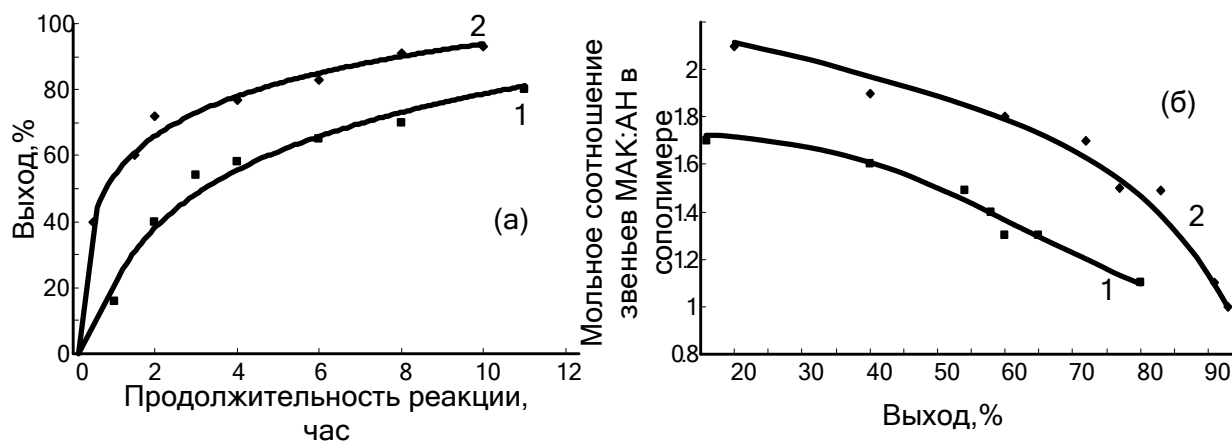


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от продолжительности процесса (а) и мольного соотношения звеньев МАК:АН от выхода (б). Синтез в этаноле (1) и толуоле (2). Исходное мольное соотношение АН:МАК=1:1, 2.0 масс.% ПБ, 20% раствор мономеров, 11 часов,  $T=70^{\circ}\text{C}$  (1) и  $90^{\circ}\text{C}$  (2).

Выход первой фракции повышается с 17 до 85% при увеличении продолжительности процесса от 0,5 до 10ч. Одновременно наблюдается выпадение из раствора порошкообразного продукта, не смешивающегося с основной фракцией, представляющего собой обогащенный звеньями АН сополимер (выход 5-15%). Обе фракции растворимы в диметилформамиде, значения их приведенной вязкости не зависят от продолжительности реакции, и находятся в пределах 0,9-1,1 дл/г.

Сополимеризация в водном растворе хлорида лития протекает с выходом 85%, с выпадением сополимера из раствора без образования второй фракции. Приведенная вязкость возрастает с 2.0 до 5.6 дл/г при увеличении концентрации хлорида лития в растворе с 0.6 до 8.3 масс.%. Введение хлористого цинка не приводит к существенному изменению вязкости.

Сополимеризация в равнообъемной смеси ДМФА-вода без добавок и в присутствии соли хлорида лития позволяет проводить процесс в гомогенных условиях без выпадения сополимера до конверсии 88%, однако молекулярная масса сополимера резко падает в результате передачи цепи на апротонный растворитель.

Сополимеризация АН и МАК в двухфазных водных полимерных средах позволяет концентрировать компоненты реакционной среды в той или иной фазе и менять режим полимеризации от растворного и осадительного до дисперсионного. Процесс инициировали О-В инициирующей системой (персульфат аммония-тетраметилэтилендиамин ТМЭД).

Сополимеризацию АН и МАК в осадительном режиме проводили в динамической двунепрерывной двухфазной водной системе ПВС-ПЭГ. Сомономеры и двухкомпонентный О-В инициатор растворимы в этой системе без существенного перераспределения между фазами (табл. 1). Начальная концентрация мономеров в каждой полимерной фазе до их смешения одинакова, однако после смешения происходит перераспределение между фазами. Коэффициент распределения  $*K_p$  определяли как отношение концентрации мономера в фазе, где его концентрация максимальна (фаза 1), к концентрации во второй фазе, в которой его содержание минимально (фаза 2). Образующийся сополимер выпадает в виде твердого осадка, нерастворимого в дисперсионной среде и по основным свойствам практически не отличается от продукта осадительной сополимеризации в органических растворителях (табл. 2).

Растворную сополимеризацию АН-МАК осуществляли в двунепрерывной двухфазной системе ПАА-Декстран. Небольшой коэффициент распределения мономеров между фазами (табл. 1) не влияет существенным образом на условия процесса, при этом все компоненты, включая образующийся сополимер АН-МАК, не теряют растворимости в реакционной среде до окончания реакции. Веществом, которое препятствует выпадению сополимера из раствора, вероятно, является ПАА, который образует интерполимерный комплекс с сополимером АН-МАК, растворимый в воде при нейтральных значениях рН. Полученный статистический сополимер по приведенной вязкости подобен продукту растворной полимеризации в спиртовом растворе (табл.2).

В режиме дисперсионной сополимеризации в качестве среды использовали двухфазную систему КМЦ-ПВП. В этом случае мономеры сконцентрированы в фазе ПВП (табл.1), в то время как ТМЭД практически полностью находится в растворе



КМЦ. Продукт реакции выделяется в виде набухшего осадка и имеет самую высокую приведенную вязкость (табл.2).

**Таблица 1**

Перераспределение АН и МАК в двухфазных водных системах

Двухфазная система	$K^*_p(\text{АН})$	$K^*_p(\text{МАК})$	Локализация мономера по фазам	
			АН	МАК
ПАА-декстран	1.3:1	2.3:1	Сконцентрирован в фазе ПАА	Сконцентрирован в фазе декстрана
ПВС-ПЭГ	1:1	1:1	Близкая концентрация в обеих фазах	Близкая концентрация в обеих фазах
КМЦ-ПВП	2:1	2:1	Сконцентрирован в фазе ПВП	Сконцентрирован в фазе ПВП

\* $K_p = C_{\text{мономера (фаза 1)}} / C_{\text{мономера (фаза 2)}}$

**Таблица 2**

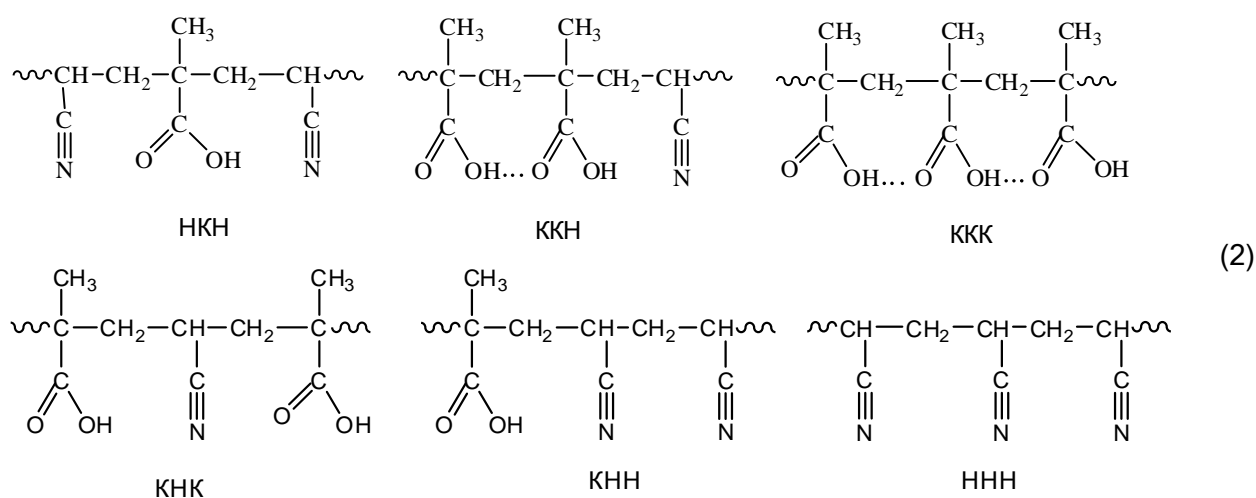
Режимы проведения сополимеризации АН и МАК в двухфазных водных полимерных средах

Среда для сополимеризации	Тип системы	Режим сополимеризации	Выход, %	АН:МАК (мольн.) в сополимере*	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г (0,5 %-ный раствор в ДМСО, 25°C)
ПВС-ПЭГ	двунепрерывная	осадительный	65	1:1.8	1.2
ПАА-декстран	двунепрерывная	растворный	70	1:1.2	0.9
ПВП-КМЦ	ПВП фаза-непрерывная КМЦ фаза-дискретная	дисперсионный	75	1:1.1	3.2
КМЦ-ПВП	КМЦ фаза-непрерывная ПВП фаза-дискретная		78	1:1.0	3.4

\*- по данным ИК спектроскопии

## 2. Влияние способа синтеза на микроструктуру основной цепи сополимеров АН-МАК.

Микроструктуру сополимеров оценивали по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В спектрах можно с высокой надежностью выделить сигналы функциональных групп (схема 2), находящихся в разном окружении (Н-звено, образованное акрилонитрилом, К- метакриловой кислотой). Количественное содержание указанных триад определяли по интегральной интенсивности сигналов атомов углерода карбонильных и нитрильных групп соответственно с учетом состава сополимера (табл. 3).



Сигналы углеродов нитрильных групп в триадах КНК, КНН, ННН расположены в области 120-123 м.д. в соответствии со слабопольным сдвигом сигнала соседней кислотной группой (рис.2). С увеличением конверсии в структуре сополимера, полученного в воде и толуоле, фиксируются протяженные блоки из звеньев акрилонитрила Н\*, количество которых в условиях процесса трудно регулировать. Этим блокам соответствует характерный сигнал в виде триплета  $\delta_{\text{C}}=120$  м.д., относящийся к углероду нитрильной группы в последовательностях, состоящих из более трех звеньев акрилонитрила (рис.2). Растворной сополимеризацией в этаноле удастся значительно снизить количество блоков акрилонитрильных звеньев (табл.3).

Таблица 3

Содержание триад в основной цепи сополимеров, полученных разными способами, по результатам расчетов спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$

мольное соотношение АН:МАК в сополимере	Способ синтеза сополимера	Последовательности звеньев*	Содержание последовательности звеньев в сополимере, мол. %
1:1.3	Растворная сополимеризация в этаноле	КНК КНН ННН Н* ККН НКН И	9 10 22 3 33 12 11
1:1.1	Осадительная сополимеризация в толуоле	КНК КНН ННН Н* ККН ККК НКН И	9 8 16 15 25 7 18 2
1:0.8	Сополимеризация в воде	КНК КНН ННН Н* ККН ККК НКН И	6 9 25 15 23 10 7 4
1:1.2	Сополимеризация в двухфазной водной системе ПАА-декстран	КНК КНН ННН ККН НКН ККК И	28 7 9 27 28 0 0

\*-обозначены на рис. 2

И- имидное звено

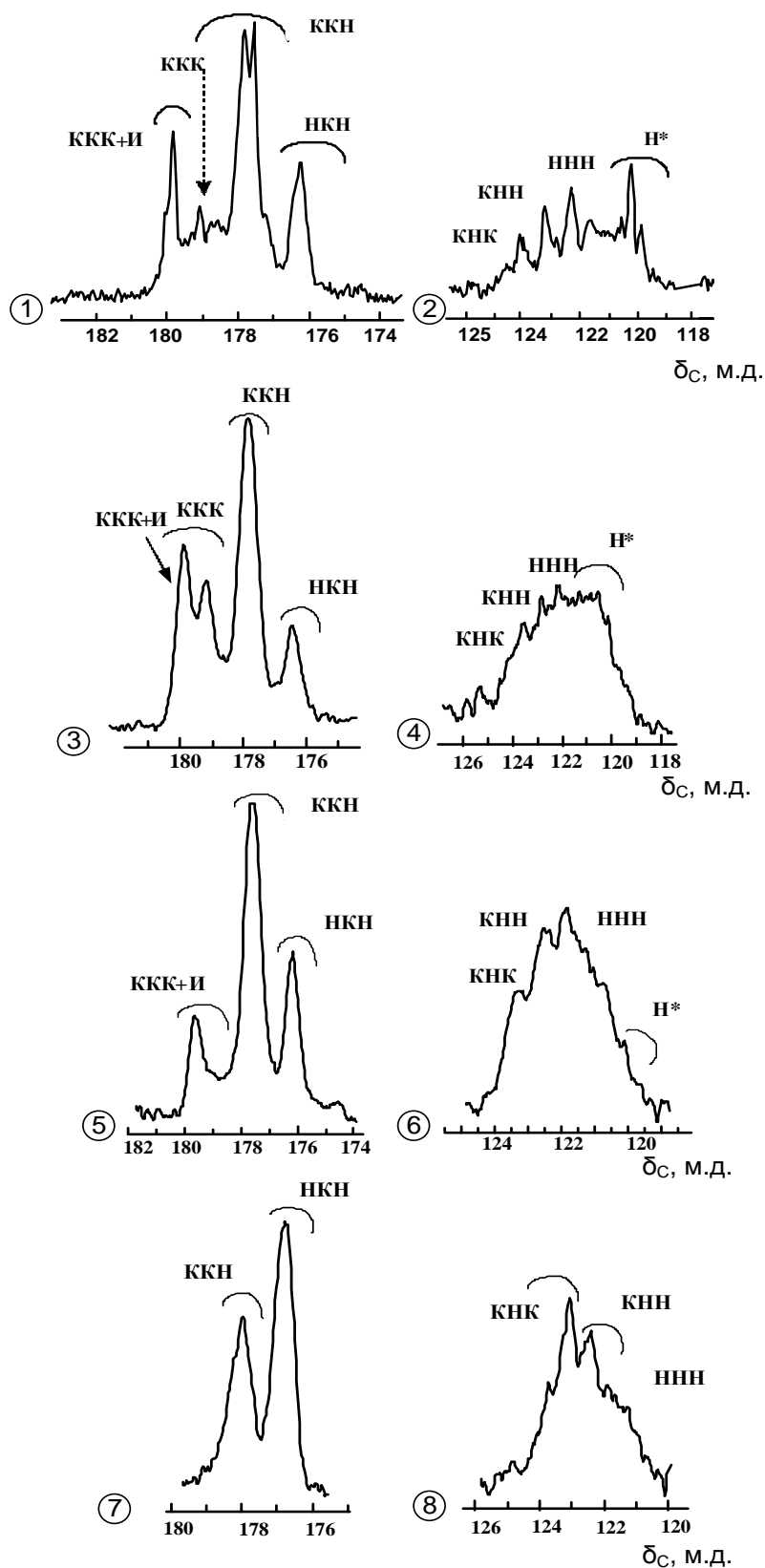
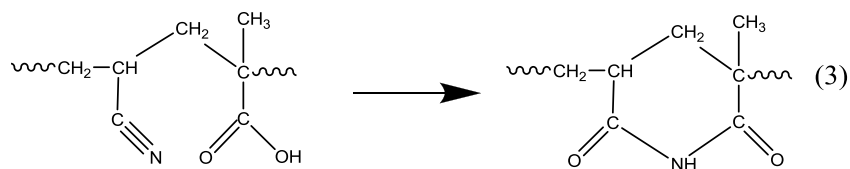


Рис. 2. Область сигналов атомов углерода карбоксильной (1,3,5,7) и нитрильной групп (2,4,6,8) в ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектрах сополимеров, полученных в воде (1,2), толуоле (3,4), спирте (5,6) и двухфазной водной системе ПАА-декстран (7,8).

Мультиплет в области  $\delta_C=179.5$  м.д. (рис.2) является суперпозицией сигналов углеродов карбоксильной группы, не связанной водородной связью, и карбонильной группы углеродного атома имидного фрагмента, образовавшихся в процессе синтеза сополимера (схема 3).



Дублет в области  $\delta_C=178.7-179.5$  м.д. является суммой синглетов изотактической и синдиотактической триад ККК, которые образуются почти равновероятно и имеют близкие значения интегральных интенсивностей. Сигнал в области 176 м.д. соответствуют триадам НКН, а сигнал  $\delta_C=177.3-177.5$  м.д.– триадам ККН.

В продукте, полученном сополимеризацией в этаноле, при увеличении конверсии относительное содержание блоков метакриловой кислоты уменьшается ниже детектируемого уровня, при этом значительно возрастает содержание образовавшихся в процессе синтеза внутримолекулярных имидных циклов (табл.3). Это сильно затрудняет последующую переработку сополимера. Сополимеризацией в двухфазной водной системе ПАА-декстран удается получить неимидизованный сополимер с расположением звеньев, близким к статистическому. В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре такого продукта отсутствуют микроблоки акрилонитрильных звеньев, метакриловой кислоты и звеньев имида (рис.2).

### 3. Влияние микроструктуры сополимеров АН-МАК на предельную степень имидизации.

Нами исследована имидизация сополимера, содержащего блоки полиметакриловой кислоты, полиакрилонитрила и полностью неимидизованного статистического сополимера. Моделью регулярной системы внутримолекулярной имидизации была выбрана поли-2-цианакриловая кислота, содержащая нитрильную и кислотную группы у одного и того же углеродного атома основной цепи.

Прогностический метод расчета предельной степени внутримолекулярной имидизации (ПСВИ) основан на определении относительного содержания

имицизирующих дид **КН** и неимицизирующих последовательностей триад ННН и ККК с последующим расчетом.

Доля реакционноспособных дид зависит от типа соседней группы: так 100% нитрильных групп в триадах **КНК** и лишь 50% в триадах **КНН** способны к имицизации.

Предельную степень внутримолекулярной имицизации  $x_{\text{пред}}$  находили по формуле:

$$x_{\text{пред}} = x_{\text{КНК}} + 0.5x_{\text{КНН}}$$

где  $x_{\text{КНК}}$  и  $x_{\text{КНН}}$  – мольная доля соответствующих триад в сополимере.

Содержание каждой из последовательностей звеньев в сополимере рассчитывали по формуле:

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^4 S_i} \cdot x_n,$$

где  $x_n$  – мольная доля акрилонитрильных звеньев в сополимере, определенная независимым методом ИК спектроскопии;  $S_i$  – площади лоренцевских аппроксимаций пиков в ЯМР<sup>13</sup>С спектре (рис. 3).

Наряду с внутримолекулярной имицизацией в процессе термолиза возможны межмолекулярные реакции, сопровождающиеся образованием сшитых продуктов. Этот процесс протекает при существенно более высокой температуре. Для того, чтобы избежать межмолекулярной имицизации, термолиз проводили при 120°C, что на 80° ниже обычной температуры отверждения акрилимидных реактопластов.

Кроме этого экспериментально определенную предельную степень имицизации  $\gamma_i$  (мол. %) дополнительно находили методом ИК-спектроскопии по содержанию нитрильных групп в сополимере до ( $x_0$ ) и после термолиза ( $x_T$ ):

$$\gamma_i = 100 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n x_T / n}{\sum_{i=1}^k x_0 / k} \cdot 100\% \right)$$

где  $n$  и  $k$  – число обработанных ИК-спектров для исходного и термолизованного сополимера соответственно.

Сополимеры АН-МАК и поли-2-цианакриловую кислоту термолизовали до достижения максимально возможной ПСВИ. Оказалось, что предельная степень внутримолекулярной имидизации сополимера, не содержащего неспособных к имидизации последовательностей ККК, ННН и Н\*, составляет около 30 мол.%. Присутствие блоков акрилонитрильных или кислотных звеньев уменьшает это значение до 17 и 13 мол.% соответственно. Наибольшее значение ПСВИ, полученное для модельного соединения поли-2-цианакриловой кислоты, составляет 42 мол.%.

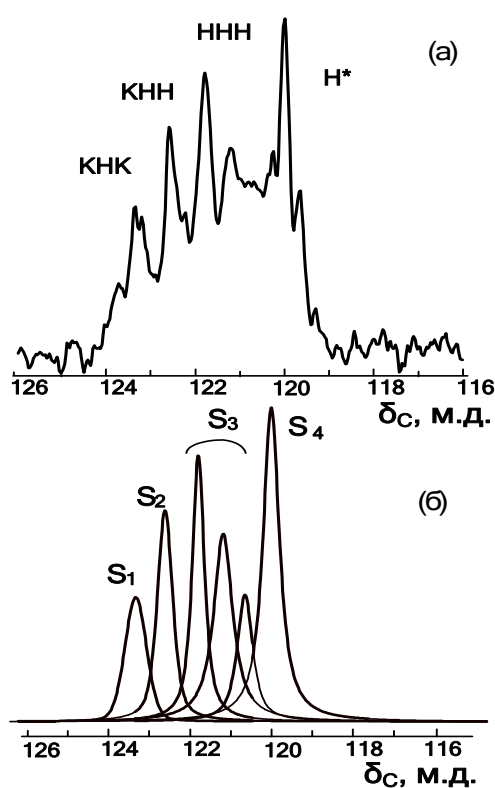


Рис. 3. Область сигналов атомов углерода нитрильной группы (а) в ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре сополимера, содержащего блоки акрилонитрильных звеньев; (б) – лоренцевская аппроксимация спектра.

#### 4. Термомеханические характеристики акрилимидообразующих сополимеров и свойства пеноматериалов на их основе.

По данным термомеханических исследований статистические эквимольные сополимеры АН-МАК имеют  $T_c = 90^\circ\text{C}$  и переходят в высокоэластическое состояние, что подтверждается кривыми, снятыми в режиме с переменной нагрузкой.

Характерной особенностью этого типа сополимеров является их способность к внутрицепной имидизации при температурах ниже  $T_g$ . В процессе нагревания при  $60^\circ\text{C}$  наблюдается повышение  $T_g$  с  $90$  до  $165^\circ\text{C}$  (рис. 4). Сдвиг температуры стеклования пропорционален ПСВИ. Образующийся тройной сополимер сохраняет растворимость и способность переходить в высокоэластическое состояние.

Нитрилсодержащие полиакрилимидообразующие сополимеры использовали в качестве добавок к пенообразующим композициям на основе полиакриламидных сополимеров «Гипан». Добавки позволяют фиксировать пены при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ . В результате, кратность пены уменьшается, но образуется материал с высокими прочностными характеристиками.

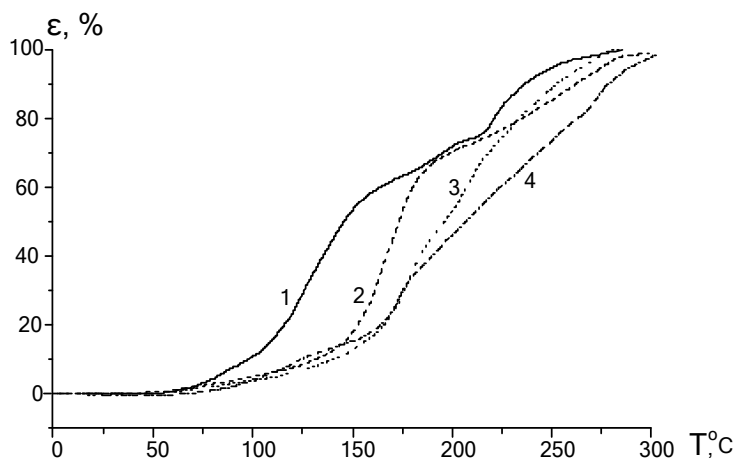


Рис. 4. Термомеханические кривые неимидизованного сополимера АН-МАК (1); сополимеров АН-МАК со степенью имидизации 13 (2) и 17(3) и 32 мол. % (4).

**Таблица 4**

Напряжение сжатия пен при 10% деформации

Состав пенообразующей композиции	Плотность пены $\rho$ , $\text{кг/м}^3$	Напряжение сжатия, необходимое для 10% -ной деформации ( $[\sigma]_{10\%}$ , МПа)*
50% соп. АН-МАК 50% Гипана	300	7.3/6.4
25% соп. АН-МАК 75% Гипана	260	3.1/-
10% соп. АН-МАК 90% Гипана	30	0.08/0.2

\*- в знаменателе для материала Rohacell той же плотности



Введение в пенообразующую композицию 50% тройного сополимера АН-МАК-имид повышает плотность пены в 10 раз и увеличивает прочность на сжатие при 10% деформации в 35 раз. Полученный продукт превосходит по прочностным характеристикам коммерческий материал Rohacell, который является общепризнанным эталоном газонаполненных материалов этого типа (таблица 4).

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при сополимеризации АН с МАК независимо от режима процесса (осадительный, растворный, смешанный), состав образующегося сополимера меняется с конверсией и при ее увеличении приближается к составу исходной мономерной смеси.

2. Режим сополимеризации решающим образом влияет на микроструктуру цепи образующегося сополимера АН-МАК. При высоких конверсиях продукт, полученный в толуоле в осадительном режиме и в воде в смешанном режиме, содержит до 15 мол.% протяженных блоков акрилонитрила, в то время как в спирте в растворном режиме таких блоков не образуется. Независимо от режима процесса в сополимере присутствуют от 2 до 11 мол.% имидных звеньев, образовавшиеся в результате внутримолекулярной циклизации.

3. Сополимеризацией в двухфазных водных полимерных средах в режимах от растворного и осадительного до дисперсионного получены сополимеры с приведенной вязкостью до 3.4 дл/г. и распределением звеньев, близким к статистическому.

4. Предельная степень внутримолекулярной имидизации (ПСВИ) сополимера, не содержащего протяженных блоков сомономеров, составляет около 30 мол.%. Присутствие нитрильных или кислотных блоков уменьшает это значение до 17 и 13 мол.% соответственно. Расчетная ПСВИ гомополимера поли-2-цианакриловой кислоты, содержащей нитрильную и кислотную группу у одного углеродного атома, составляет 43 мол.%.

5. Имидизация нитрилсодержащих сополимеров начинается при температурах ниже температуры стеклования, при этом наблюдается ее сдвиг в высокотемпературную область с увеличением степени имидизации.

6. Введение сополимеров АН-МАК-имид в пенообразующую композицию на основе полиакрилимидообразующих терморектопластов повышает плотность пен до 300 кг/м<sup>3</sup> и прочность на сжатие до 7.3 МПа. Сополимер с ПСВИ до 30 мол.% является перспективным в качестве добавки, повышающей теплостойкость акриловых стекол блочного типа.

#### **Список опубликованных работ по теме диссертации.**

1. Дятлов В.А., Тимошенко Н.В., Коледенков А.А., Гребенева Т.А., Киреев В.В., Рустамов И.Р. Влияние строения основной цепи полиакрилимидообразующих сополимеров на предельную степень термической имидизации // Высокомолекулярные соединения. 2013. Серия Б. Т. 55. № 5. С 562-567.

2. Дятлов В.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Тимошенко Н.В., Филатов С.Н. Синтез сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в водных средах // Пластические массы. 2012. № 6. С. 27-31.

3. Тимошенко Н.В., Киреев В.В., Филатов С.Н., Терехов И.В. Влияние условий сополимеризации акриловых мономеров на состав и свойства сополимеров // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24 . № 2. С. 90-95.

4. Терехов И.В., Тимошенко Н.В., Киреев В.В., Филатов С.Н. Получение сополимера акрилонитрила и акриловой кислоты в условиях живой радикальной полимеризации // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 4. С. 95-99.

5. Тимошенко С.Н., Филатов С.Н. Сополимеризация акрилонитрила и метакриловой кислоты в водной среде// Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 3. С. 45-49.

6. Тимошенко Н.В., Дятлов В.А. Влияние условий сополимеризации на архитектуру сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4. С. 110-114.

7. Тимошенко Н.В., Дятлов В.А. Строение макромолекул сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // Менделеев 2012. Органическая химия: Тез. докл. VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Санкт-Петербург. 2012. С. 467-468.