

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОСТИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС СТАБИЛИЗАЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Научная статья

Прудников А.И.^{1*}, Козлов В.В.²¹ ORCID : 0009-0002-9929-6835;² ORCID : 0000-0002-3381-2692;¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Российская Федерация² Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Российская Федерация² ациональный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (makr9k2001[at]gmail.com)

Аннотация

Развитие и применение органических проводников в микро- и нанoeлектронике представляет собой важное направление исследований. Особый интерес вызывает создание стабилизированных термообработанных структур с развитой сопряженной системой связей в полиакрилонитриле и его сополимерах. Вместо традиционного взгляда на полимеры как диэлектрические материалы, акцент сделан на их перспективе как электропроводящих материалов на основе формирования сопряженных связей. Это открывает широкие перспективы для инноваций в областях нанотехнологий и оптико-электроники. Процесс формирования стабилизированных термообработанных структур полимеров включает четыре основных этапа: исходный полимер, стабилизация, развитие сопряженных связей и карбонизация. Влажность окружающей среды играет важную роль в процессе стабилизации, влияя на химические превращения и образование полисопряженных связей.

Результаты исследований показали, что снижение влажности с 100% до 20% и увеличение термообработки до 200 °С снижают энергию активации E_a с 180,7 кДж/моль до 68,7 кДж/моль и константу скорости k_0 с $2,2 \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$ до $1,5 \cdot 10^0 \text{ мин}^{-1}$. Анализ ДСК подтвердил, что начало процесса у образцов с влажностью 20% происходит при 234,5 °С, что раньше, чем у образцов с влажностью 100% – 234,7 °С. Тепловой эффект также выше у образцов с влажностью 20% – 550,4 кДж, по сравнению с влажностью 100% – 538,8 кДж. ИК-спектроскопия показала, что образцы с влажностью 20% содержат 1,632 сопряженных связей C=N, в то время как образцы с влажностью 100% – 1,536. Таким образом, увеличение термообработки и снижение влажности способствуют формированию развитой полисопряженной структуры, обеспечивая образование термостабильной структуры полимера ($\Delta m (450^\circ\text{C}) = 23,67\%$).

Ключевые слова: полиакрилонитрил, влага, стабилизация, сопряженные связи.**A STUDY OF THE INFLUENCE OF AMBIENT HUMIDITY ON THE STABILIZATION PROCESS OF
POLYACRYLONITRILE**

Research article

Prudnikov A.I.^{1*}, Kozlov V.V.²¹ ORCID : 0009-0002-9929-6835;² ORCID : 0000-0002-3381-2692;¹ National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russian Federation² A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russian Federation² National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS), Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (makr9k2001[at]gmail.com)

Abstract

The development and application of organic conductors in micro- and nanoelectronics is an important area of research. Of particular interest is the creation of stabilized heat-treated structures with developed conjugated bonding systems in polyacrylonitrile and its copolymers. Instead of the traditional view of polymers as dielectric materials, emphasis is placed on their perspective as electrically conducting materials based on the formation of conjugated bonds. This opens up broad prospects for innovations in the fields of nanotechnology and optoelectronics. The process of formation of stabilized heat-treated polymer structures involves four main steps: initial polymer, stabilization, conjugate bond development and carbonation. Environmental humidity plays an important role in the stabilization process, affecting chemical transformations and the formation of polyconjugated bonds.

The results showed that decreasing the moisture content from 100% to 20% and increasing the heat treatment to 200 °C reduced the activation energy E_a from 180.7 kJ/mol to 68.7 kJ/mol and the rate constant k_0 from $2.2 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ to $1.5 \cdot 10^0 \text{ min}^{-1}$. DSC analysis confirmed that the onset of the process for samples with 20% moisture content occurs at 234.5 °C, which is earlier than that of samples with 100% moisture content at 234.7 °C. The thermal effect is also higher in samples with 20% moisture content, 550.4 kJ, compared to 100% moisture content, 538.8 kJ. IR spectroscopy showed that samples with moisture content of 20% contain 1.632 conjugated C=N bonds, while samples with moisture content of 100% contain 1.536. Thus, increasing heat treatment and decreasing moisture content favours the formation of a developed polyconjugated structure, providing the formation of a thermally stable polymer structure ($\Delta m (450^\circ\text{C}) = 23.67\%$).

Keywords: polyacrylonitrile, moisture, stabilization, conjugated bonds.

Введение

Развитие и применение органических проводников в микро- и нанoeлектронике, основанных на создании стабилизированной термообработанной структуры с развитой сопряженной системой связей в полиакрилонитриле и его сополимерах, представляет собой перспективное направление исследований. Вместо традиционного рассмотрения полимеров как диэлектриков, акцент делается на их потенциале как электропроводящих материалов, основанных на формировании систем сопряженных связей. Это открывает широкие возможности для инноваций в областях, связанных с современной нанотехнологией и оптико-электроникой.

Одним из ключевых преимуществ электропроводящих полимеров является их высокая технологичность. Они способны объединять в себе хорошую термостабильность с высокой электропроводностью, что имеет важное значение для развития электроники в целом, а также микро- и нанoeлектроники в частности. Этот фактор открывает новые возможности для создания эффективных и перспективных электронных устройств и технологий, обеспечивая прогресс в различных областях научных исследований и промышленного производства [1].

Процесс формирования стабилизированной термообработанной структуры полимеров состоит из четырех основных этапов: исходного полимера, стабилизации, развития сопряженных связей и карбонизации. В процессе стабилизации, происходящей на воздухе при температурах около 200–300 °С, происходят химические превращения, в результате которых образуется нерастворимый полимер с системой полисопряженных связей. При дальнейшем нагреве до температур выше 700 °С в инертной атмосфере происходит карбонизация, в результате которой формируются углеродные нанокристаллические материалы [2], [3], [4], [5].

На этапе стабилизации в результате реакции циклизации образуются циклические структуры, и происходит превращение функциональных нитрильных групп $C\equiv N$ в систему сопряженных связей $-C=N-$. Влажность играет существенную роль в этом процессе, поскольку наличие воды может препятствовать окислительным реакциям и диффузии кислорода, что может привести к реакции гидролиза и уменьшению количества нитрильных групп, способствующих циклизации [6].

Методы и принципы исследования

Исследовали сополимер акрилонитрила (С – 93% масс.), метилакрилата (С – 5,7 % масс.) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоната натрия (С – 1,3 % масс.).

Кинетические параметры были определены с применением зависимости степени превращения $\alpha = \Delta m_i / \Delta m_{\max}$ ($\Delta m_i, \Delta m_{\max}$ – текущее и максимальное значения изменения массы) в зависимости от температуры нагрева. Полученные результаты анализировали при помощи уравнения, описывающего гетерогенные реакции первого порядка [7], которое позволяет вычислить энергию активации процесса E_a и предэкспоненциальный множитель k_0 . Для описания неизотермического процесса с линейным повышением температуры $dT/dt = q = \text{const}$ уравнение принимает следующий вид [8]:

$$\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

где:

T – температура, К;

K – универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Кинетические зависимости были анализированы с применением методов термогравиметрического анализа (ТГА) на установке Discovery TG. Температурный диапазон исследования ТГА охватывал значения от 50 до 350 °С, при этом скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а точность измерения температуры достигала ± 1 °С. Чувствительность аналитических весов составляла 10^{-7} г. [9], [10]. С помощью метода ТГА проводился анализ энергии активации и предэкспоненциального множителя в реакционных процессах.

Для проведения анализа калориметрических превращений применялся дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) Q20 TA Instruments. Указанный калориметр обладает широким температурным диапазоном работы, охватывающим значения от 50 до 350 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Определение функциональных групп и молекулярной структуры проводился с использованием инфракрасного (ИК) Фурье спектрометра Nicolet iS5 в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ с интервалом измерения в 2 см⁻¹.

Предварительный нагрев образцов осуществляли на воздухе в течение 1 часа в муфельной печи до 150, 200 и 250 °С.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены параметры процессов превращения, полученные методом ТГА для восьми образцов СПАН. При этом образцы 1, 3, и 5 приготовлены при минимальной влажности ($\phi = 20\%$) и выдержаны на воздухе при комнатной температуре, 150 и 200 °С, соответственно. Образцы 2, 4, и 6 приготовлены при максимальной влажности ($\phi = 100\%$) и выдержаны на воздухе при комнатной температуре, 150 и 200 °С, соответственно. Выдержанные образцы хранились при минимальной влажности (20%).

Таблица 1 - Параметры процессов превращения в образцах СПАН, полученные методом ТГА

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.1>

Образец	ϕ , %	T, °С	T _н , °С	T _{пик} , °С	Δm , %	E _a	k ₀ , мин ⁻¹
---------	------------	-------	---------------------	-----------------------	----------------	----------------	------------------------------------

						кДж/моль	
1	20	0	285,1	295,3	32,54	146	$1,5 \cdot 10^7$
2	100	0	285,5	299,1	33,9	180,7	$2,2 \cdot 10^{10}$
3	20	150	263,3	295,1	25,39	84,5	$5,6 \cdot 10^1$
4	100	150	273,3	292,3	27,45	101,9	$2,3 \cdot 10^3$
5	20	200	274,5	313,5	23,67	68,7	$1,5 \cdot 10^0$
6	100	200	272,2	308,3	24,82	75,6	$6,0 \cdot 10^0$

Из данных таблицы 1 следует, что нагрев исходных образцов приводит к изменению массы с максимальной скоростью при температуре пика ($T_{\text{пик}}$) 295,3 и 299,1 °С при влажности 20% и 100%, соответственно. Для данных образцов температура начала изменений (T_n) ~ 285 °С одинакова. Важно отметить, что уменьшение массы (Δm) при 450 °С составляет 32,54 и 33,9 % при влажности 20% и 100%, соответственно. При повышении температуры предварительной термообработки до 200 °С Δm уменьшается до 23,67 и 24,82% для исходной влажности 20% и 100%, соответственно. Зависимость изменения потери массы представлено на рисунке 1.

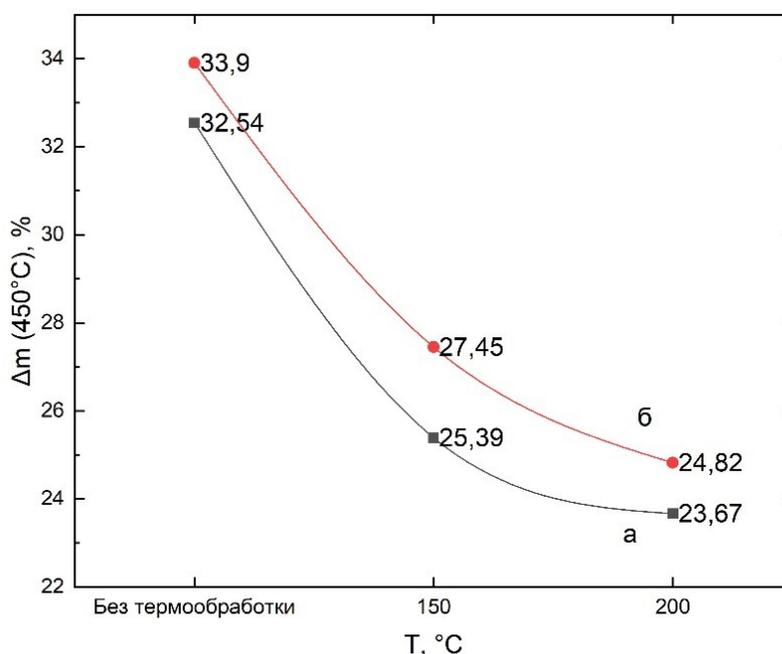


Рисунок 1 - Зависимость изменения потери массы от предварительной термообработки:

а) влажность 20%; б) влажность 100%

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.2>

Для исходных полимеров энергия активации процесса превращения (E_a) составили 146 и 180,7 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель (k_0) – $1,5 \cdot 10^7$ и $2,2 \cdot 10^{10}$ мин⁻¹ для исходной влажности 20% и 100%, соответственно. При повышении температуры предварительной термообработки до 200 °С E_a уменьшаются до 68,7 и 75,6 кДж/моль и k_0 до $1,5 \cdot 10^0$ и $6 \cdot 10^0$ мин⁻¹ для исходной влажности 20% и 100%, соответственно. Зависимость изменения энергии активации от предварительной термообработки представлена на рисунке 2.

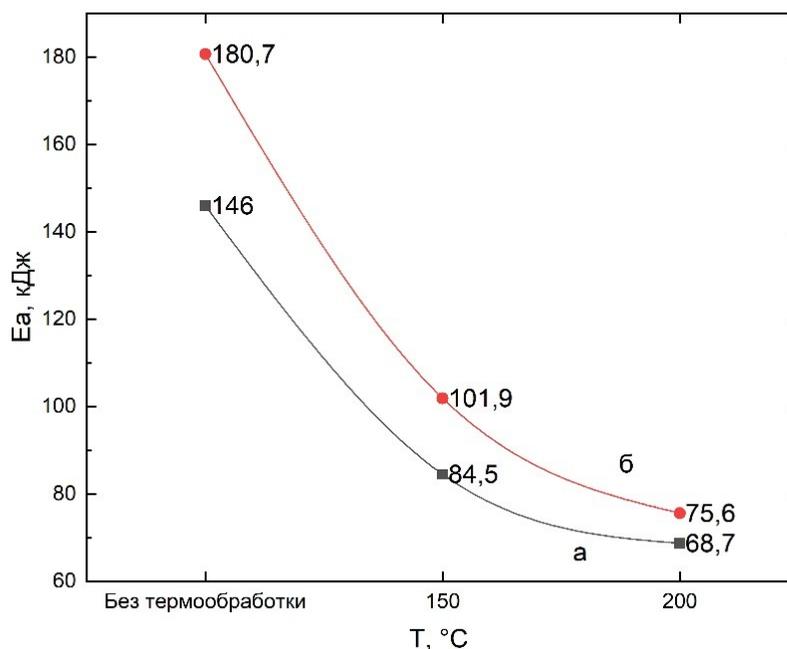


Рисунок 2 - Зависимость энергии активации сополимера от предварительной термообработки:
 а) влажность 20%; б) влажность 100%
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.3>

Кривые на рисунке 1 и 2 подтверждают зависимость вклада диффузии в процессе превращения полимера при росте температуры нагрева: снижение потери убыли массы и снижение энергии активации [11], [12], [13].

Энергия активации представляет собой среднюю избыточную энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера и иницирования реакции. В данном контексте она является барьером, который требуется преодолеть для образования циклической структуры и сопряженных связей, более термостабильных по сравнению с исходными. Процесс окисления сопровождается деструкцией. Чем ниже энергия активации, тем легче полимеру изменить свою структуру. Следовательно, можно сделать вывод, что уменьшение энергии активации и потери массы происходят при увеличении предварительной термообработки и минимальной влажности, что способствует более быстрому формированию термостабильной структуры и образованию сопряженных связей [14], [15]. Дополнительно стоит отметить, что наблюдается уменьшение температуры начала нагрева (T_n) с ~ 285 до ~ 273 °C после предварительного нагрева на воздухе до 200 °C. Это снижение указывает на преодоление индукционной стадии и стимулирование процесса циклизации, что, в свою очередь, ускоряет инициацию формирования системы сопряженных связей [11], [13], [16].

Как упоминалось во введении, процесс получения полупроводниковых материалов на основе полимеров состоит из четырех этапов: исходного полимера, стабилизации, развития сопряженных связей и карбонизации. Стабилизация и развитие сопряженных связей происходят при температуре около 200–300 °C, в ходе нагрева на воздухе, то есть процесса окисления. Из представленных зависимостей 1 и 2 следует, что образцы, находящиеся в условиях 100% влажности, теряют больше массы и имеют более высокую энергию активации. Это обусловлено тем, что наличие воды затрудняет процесс окисления и диффузии кислорода, что, в свою очередь, приводит к реакции гидролиза и снижению количества нитрильных групп, способствующих циклизации [6].

На рисунке 3 представлены ИК-спектры исходного образца СПАН, а также образцов, предварительно термообработанных при 150 и 200 °C.

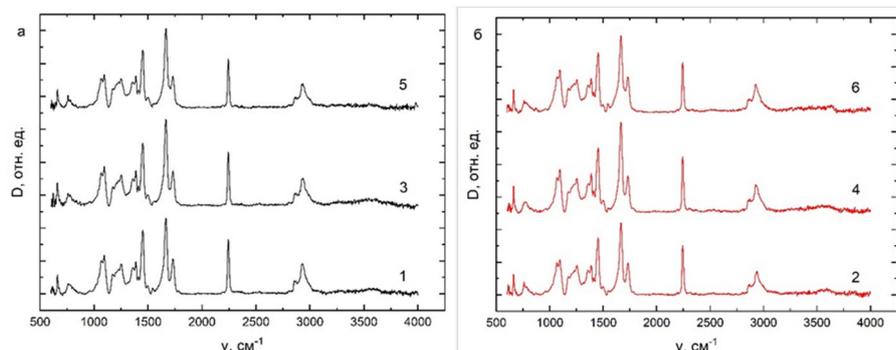


Рисунок 3 - ИК-спектры:

а) влажность 20% исходный образец (1), образец термообработанный при 150 °С (3) и при 200 °С (5); б) влажность 100% исходный образец (2), образец термообработанный при 150 °С (4) и при 200 °С (6)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.4>

Наиболее интенсивная полоса в ИК-спектрах принадлежит валентным колебаниям нитрильной группы ($\nu_{\text{C=N}} = 2245 \text{ см}^{-1}$). Полосы $\nu_{\text{C=N}} = 1664 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}} = 2932 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{C=O}} = 1732 \text{ см}^{-1}$ относятся, соответственно, к образовавшимся сопряженным связям при термообработке, к симметричным колебаниям -C-H- и колебаниям связи C=O метилакрилата. Отношения интенсивностей пиков ИК-спектров сведены в таблице 2.

Таблица 2 - Отношение интенсивностей пиков ИК-спектров функциональных групп

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.5>

Образец	ϕ , %	T, °C	$I(\text{C=N})/I(\text{C}\equiv\text{N})$	$I(\text{C-H})/I(\text{C}\equiv\text{N})$	$I(\text{C=O})/I(\text{C}\equiv\text{N})$
1	20	0	1,464	0,552	0,645
2	100	0	1,394	0,477	0,646
3	20	150	1,625	0,511	0,645
4	100	150	1,606	0,493	0,652
5	20	200	1,632	0,493	0,650
6	100	200	1,536	0,556	0,707

Анализ полученных результатов требует учета трех отношений, нормированных на наиболее интенсивный пик ($\nu_{\text{C=N}} = 2245 \text{ см}^{-1}$). Во-первых, следует обратить внимание на существенное увеличение значений отношений пика $\nu_{\text{C=N}} = 1664 \text{ см}^{-1}$ с 1,464 и 1,394 для исходных образцов до 1,632 и 1,536 для образцов, подвергнутых термообработке при 200 °С с влажностью 20% и 100%, соответственно. Это изменение обусловлено процессом термообработки. В результате нагрева происходит отщепление подвижного атома водорода от третичного углерода. Миграция водорода к нитрильной группе приводит к образованию связи с этой группой, что способствует формированию цикла, сопровождаемого миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей C=N ($\nu_{\text{C=N}} = 1664 \text{ см}^{-1}$) [3], [17], [18].

Во-вторых, при влажности 20% отношение $I(\text{C-H})/I(\text{C}\equiv\text{N})$ уменьшается с 0,552 до 0,493 при увеличении термообработки, в то время как при влажности 100% наблюдается противоположный тренд увеличение с 0,477 до 0,556, что показывает различие скоростей убыли количества C-H к $\text{C}\equiv\text{N}$ групп. При влажности 100% $\text{C}\equiv\text{N}$ группа уменьшается быстрее, чем C-H , в связи с реакцией гидролиза [6], [18], [19], [20]. Аналогичная тенденция прослеживается и для отношения $I(\text{C=O})/I(\text{C}\equiv\text{N})$. При повышении температуры термообработки до 200 °С отношение $I(\text{C=N})/I(\text{C}\equiv\text{N})$ для влажности 20% составляет 1,632, а для влажности 100% – 1,536. Это также объясняется присутствием воды, которая способствует реакции гидролиза, увеличению количества (C=O и C-H) и снижению количества нитрильных групп ($\text{C}\equiv\text{N}$), способствующих циклизации и образованию сопряженных связей (C=N) [6], [18], [19], [20].

На рисунке 4 представлены кривые ДСК для исходных образцов 1–2 и для термообработанных при 150 и 200 °С 5–6 при влажности 20 и 100%, соответственно.

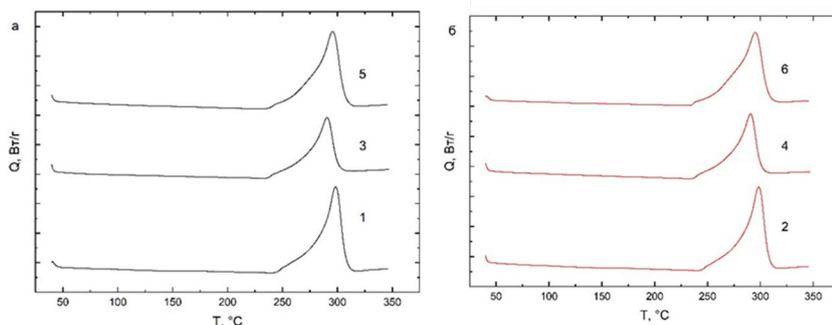


Рисунок 4 - Кривые ДСК:

а) влажность 20% исходный образец (1), образец термообработанный при 150 °С (3) и при 200 °С (5); б) влажность 100% исходный образец (2), образец термообработанный при 150 °С (4) и при 200 °С (6)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.6>

В таблице 3 собраны параметры процессов превращения, полученные методом ДСК, а именно температура начала процесса $T_{нач}$ и тепловой эффект ΔH .

Таблица 3 - Параметры процессов превращения в образцах СПАН, полученных методом ДСК

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.7>

Образец	ϕ , %	T , °С	$T_{нач}$, °С	ΔH , Дж/г
1	20	0	243,1	-535,3
2	100	0	243,3	-513,8
3	20	150	236,1	-546,2
4	100	150	236,2	530,2
5	20	200	234,5	-550,4
6	100	200	234,7	-538,8

Предварительная термообработка СПАН до 200 °С способствует сокращению индукционной стадии (деструкции) и инициированию циклизации, что ускоряет процесс формирования системы сопряженных связей. Эти реакции приводят к уменьшению начальной температуры разложения ($T_{нач}$) с ~ 243 до $\sim 234,6$ °С, а также к абсолютному увеличению экзотермического эффекта (ΔH) с ~ 524 до ~ 544 Дж/г. Графики зависимостей $T_{нач}$ и ΔH представлены на рисунке 5.

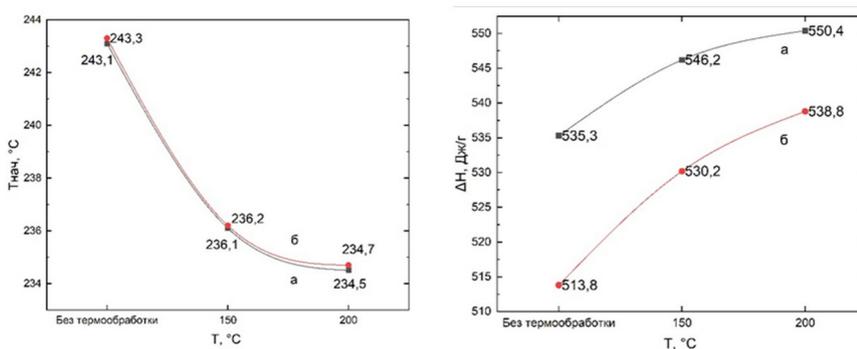


Рисунок 5 - Зависимость температуры начало процесса и теплового эффекта от предварительной термообработки:
а) влажность 20%; б) влажность 100%

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.8>

У образца, подвергнутого термообработке и выдержанному при минимальной влажности (20%), начало процесса происходит раньше – при 234,5 °С, чем у образца с максимальной влажностью (100%) – 234,7 °С. Тепловой эффект больше у образцов с минимальной влажностью (550,4 кДж для 20%) по сравнению с максимальной (538,8 кДж для 100%). Таким образом, увеличение теплового эффекта и более раннее начало процесса подтверждают формирование более развитой полисопряженной системы [11], [21], [22], [23].

Заключение

Таким образом, проведенные исследования влияния влажности окружающей среды на процесс стабилизации полиакрилонитрила показали, что уменьшение влажности с 100% до 20% и увеличение термообработки до 200 °С приводит к уменьшению E_a и k_0 по сравнению с исходными образцами с 180,7 кДж/моль и $2,2 \cdot 10^{10}$ мин⁻¹ до 68,7 кДж/моль и $1,5 \cdot 10^0$ мин⁻¹. Это подтверждается тем, что наличие воды затрудняет процесс окисления и диффузии кислорода, что, в свою очередь, приводит к реакции гидролиза и снижению количества нитрильных групп, способствующих циклизации. По данным ДСК у образцов, подвергнутым термообработке и выдержанным при минимальной влажности (20%), начало процесса происходит раньше – при 234,5 °С, чем у образцов с максимальной влажностью (100%) – 234,7 °С. Тепловой эффект также больше у образцов с минимальной влажностью (550,4 кДж для 20%) по сравнению с максимальной (538,8 кДж для 100%). Увеличение теплового эффекта и более раннее начало процесса подтверждают формирование более развитой полисопряженной системы. ИК-спектроскопия подтверждает, что образцы с влажностью 20% содержат 1,632 сопряженных связей C=N, в то время как образцы с влажностью 100% – 1,536, при этом демонстрируя явное преобладание групп C=O и C-H. Следовательно, было установлено, что увеличение термообработки и понижение влаги позволяет получить развитую полисопряженную структуру: больший тепловой эффект, более раннее начало процесса образования полисопряженной системы, наименьшую энергию активации, в результате чего образуется термостабильная структура полимера (Δm (450°C) = 23,67%).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Канарейкин А.И., Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, Москва, Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.9>

Conflict of Interest

None declared.

Review

Kanareikin A.I., Russian State Geological Prospecting University named after Sergo Ordzhonikidze, Moscow, Russian Federation
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.92.9>

Список литературы / References

- Ahn D. Properties of conductive polyacrylonitrile fibers prepared by using benzoxazine modified carbon black / Damiro Ahn, Choi Hyun-Jung, Kim Ho-dong [et al.] // *Polymers*. — 2020. — № 12(179). — P. 12.
- Fitzer E. The Influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor / E. Fitzer, D. J. Mullier // *Carbon*. — 1975. — № 13. — P. 63–69.
- Korobeinyk A. V. High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith / A. V. Korobeinyk, L. D. Whitby, S. V. Mikhailovsky // *European Polymer Journal*. — 2012. — № 48. — P. 97–104.
- Yushkin A. A. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating / A. A. Yushkin, M. N. Efimov, A. O. Malakhov [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. — 2021. — № 158. — P. 1–11.
- Бондырева Е. Ю. Полимеризация / Е. Ю. Бондырева, С. В. Вдовина, Г. С. Кутузова. — Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014. — 37 с.
- Земцов Л. М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // *Высокомолекулярные соединения*. — 1994. — С. 919–924.
- Дьяченко А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов. — Томск : Томский политехнический университет, 2014. — 96 с.
- Федоров А. А. Теории элементарного химического акта. Кинетика Цепных и фотохимических реакций. Катализ / А. А. Федоров, М. П. Немцева. — Иваново : ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2019. — 96 с.
- Ситников В. Е. Методы термического анализа практикум / В. Е. Ситников, А. А. Пономарева, М. В. Успенская. — СПб. : 2021. — 155 с.
- Ивлев В. И. Термический анализ часть 1. Методы термического анализа / В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин [и др.]. — Саранск : Мордовский университет, 2017. — 44 с.
- Mingxuan Lu Stabilization of polyacrylonitrile fibers with carbon nanotubes / Lu Mingxuan, J. Pedro, Jyotsna Ramachandran [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. — 2021. — № 188. — P. 1–8.
- Dang Wei Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere / Wei Dang, Liu Jie, Wang Xiaoxu [et al.] // *Polymers* 2020. — 2020. — № 12. — P. 1–12.
- Huina Guo Polyacrylonitrile/vapor grown carbon nanofiber composite films / Guo Huina, R. Asif, L. Marilyn // *Springer Science+Business Media*. — 2008. — P. 4363–4369.
- Gangping W. Effect of moisture on stabilization of polyacrylonitrile fibers / W. Gangping, L. Chunxiang, Z. Rui [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2004. — № 39. — P. 2959–2960.
- Polona V. Use of Water Isotopes in Hydrological Processes / V. Polona, K. Zoltan // *Water*. — 2020. — P. 6.
- Luo J. Cellulose nanocrystals effect on the stabilization of polyacrylonitrile composite films / J. Luo, H. Chang, P. Wang [et al.] // *Carbon*. — 2018. — № 134. — P. 92–102.
- Zhongyu Fu Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization / Fu Zhongyu, Yu Gui, Chunlei Cao [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2014. — № 49. — P. 2864–2874.

18. Рустамов И. Р. Кинетика и механизм щелочного гидролиза полиакрилонитрила / И. Р. Рустамов, Т. А. Гребенева, А. А. Коледенков // *Успехи в химии и химической технологии*. Том XXV. — Москва : Российский химико-технический университет им. Д. И. Менделеева, 2011. — С. 28–34.
19. Нгуен Х. В. Исследование влияния содержания атомов кислорода на стабильность химической структуры полиакрилонитрила при ИК-нагреве / Х. В. Нгуен, В. В. Козлов, С. М. Зорин // *Национальная ассоциация ученых*. — 2015. — № 1(6). — С. 137–141.
20. Youngho E. Effects of Physical Association Through Nitrile Groups on the MWD-Dependent Viscosity Behavior of Polyacrylonitrile Solutions: Department of Organic and Nano Engineering / E. Youngho, K. Chaejin, Ch. K. Byoung. — 2016. — 6 p.
21. Qiao Liu Polyacrylonitrile (PAN)/TiO₂ mixed matrix membrane synthesis by thermally induced selfcrosslinking for thermal and organic-solvent resistant filtration / Liu Qiao, Ning Xu, Long Fan [et al.] // *Chemical Engineering Science*. — 2020. — № 228. — P. 1–14.
22. Van K. Chemical degradation. Properties of polymers / K. Van, K. Nijenhuis. — Amsterdam : Elsevier, 2009. — P. 779–786.
23. Balazs S. The mechanism of thermal stabilization of polyacrylonitrile / S. Balazs, P. Bela // *Thermochimica Acta*. — 2019. — № 617. — P. 200–208.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Ahn D. Properties of conductive polyacrylonitrile fibers prepared by using benzoxazine modified carbon black / Damiro Ahn, Choi Hyun-Jung, Kim Ho-dong [et al.] // *Polymers*. — 2020. — № 12(179). — P. 12.
2. Fitzer E. The Influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor / E. Fitzer, D. J. Mullier // *Carbon*. — 1975. — № 13. — P. 63–69.
3. Korobeinyk A. V. High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith / A. V. Korobeinyk, L. D. Whitby, S. V. Mikhalovsky // *European Polymer Journal*. — 2012. — № 48. — P. 97–104.
4. Yushkin A. A. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating / A. A. Yushkin, M. N. Efimov, A. O. Malakhov [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. — 2021. — № 158. — P. 1–11.
5. Bondyрева E. Y. Polimerizacija [Polymerization] / E. Y. Bondyрева, S. V. Vdovina, G. S. Kutuzova. — Nizhnekamsk : Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "KNITU", 2014. — 37 p. [in Russian]
6. Zemtsov L. M. Himicheskie prevrashhenija poliakrilonitrila pod dejstviem nekogerentnogo infrakrasnogo izlucheniya [Chemical transformations of polyacrylonitrile under the action of incoherent infrared radiation] / L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva // *Vysokomolekuljarnye soedinenija [High molecular weight compounds]*. — 1994. — P. 919–924. [in Russian]
7. Dyachenko A. N. Himicheskaja kinetika geterogennyh processov [Chemical kinetics of heterogeneous processes] / A. N. Dyachenko, V. V. Shagalov. — Tomsk : Tomsk Polytechnic University, 2014. — 96 p. [in Russian]
8. Fedorov A. A. Teorii jelementarnogo himicheskogo akta. Kinetika Cepnyh i fotohimicheskikh reakcij. Kataliz [Theory of an elementary chemical act. Kinetics of chain and photochemical reactions. Catalysis] / A. A. Fedorov, M. P. Nemtseva. — Ivanovo : Ivanovo State University of Chemical Technology, 2019. — 96 p. [in Russian]
9. Sitnikov V. E. Metody termicheskogo analiza praktikum [Methods of thermal analysis practicum] / V. E. Sitnikov, A. A. Ponomareva, M. V. Uspenskaya. — ST. PETERSBURG : 2021. — 155 p. [in Russian]
10. Ivlev V. I. Termicheskij analiz chast' 1. Metody termicheskogo analiza [Thermal analysis part 1. Methods of thermal analysis] / V. I. Ivlev, N. E. Fomin, V. A. Yudin [et al.]. — Saransk : Mordovian University, 2017. — 44 p. [in Russian]
11. Mingxuan Lu Stabilization of polyacrylonitrile fibers with carbon nanotubes / Lu Mingxuan, J. Pedro, Jyotsna Ramachandran [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. — 2021. — № 188. — P. 1–8.
12. Dang Wei Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere / Wei Dang, Liu Jie, Wang Xiaoxu [et al.] // *Polymers* 2020. — 2020. — № 12. — P. 1–12.
13. Huina Guo Polyacrylonitrile/vapor grown carbon nanofiber composite films / Guo Huina, R. Asif, L. Marilyn // *Springer Science+Business Media*. — 2008. — P. 4363–4369.
14. Gangping W. Effect of moisture on stabilization of polyacrylonitrile fibers / W. Gangping, L. Chunxiang, Z. Rui [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2004. — № 39. — P. 2959–2960.
15. Polona V. Use of Water Isotopes in Hydrological Processes / V. Polona, K. Zoltan // *Water*. — 2020. — P. 6.
16. Luo J. Cellulose nanocrystals effect on the stabilization of polyacrylonitrile composite films / J. Luo, H. Chang, P. Wang [et al.] // *Carbon*. — 2018. — № 134. — P. 92–102.
17. Zhongyu Fu Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization / Fu Zhongyu, Yu Gui, Chunlei Cao [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2014. — № 49. — P. 2864–2874.
18. Rustamov I. R. Kinetika i mehanizm shhelochnogo gidroliza poliakrilonitrila [Kinetics and mechanism of alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile] / I. R. Rustamov, T. A. Grebeneva, A. A. Koledenkov // *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. Tom XXV [Advances in chemistry and chemical technology. Volume XXV]. — Moscow : D. I. Mendeleev Russian University of Chemistry and Technology, 2011. — P. 28–34. [in Russian]
19. Nguyen H. V. Issledovanie vlijaniya sodержaniya atomov kisloroda na stabil'nost' himicheskoy struktury poliakrilonitrila pri IK-nagreve [Investigation of the effect of oxygen atom content on the stability of the chemical structure of polyacrylonitrile under IR heating] / H. V. Nguyen, V. V. Kozlov, S. M. Zorin // *Nacional'naja asociaciya uchennyh [National Association of Scientists]*. — 2015. — № 1(6). — P. 137–141. [in Russian]

20. Youngho E. Effects of Physical Association Through Nitrile Groups on the MWD-Dependent Viscosity Behavior of Polyacrylonitrile Solutions: Department of Organic and Nano Engineering / E. Youngho, K. Chaejin, Ch. K. Byoung. — 2016. — 6 p.
21. Qiao Liu Polyacrylonitrile (PAN)/TiO₂ mixed matrix membrane synthesis by thermally induced selfcrosslinking for thermal and organic-solvent resistant filtration / Liu Qiao, Ning Xu, Long Fan [et al.] // Chemical Engineering Science. — 2020. — № 228. — P. 1–14.
22. Van K. Chemical degradation. Properties of polymers / K. Van, K. Nijenhuis. — Amsterdam : Elsevier, 2009. — P. 779–786.
23. Balazs S. The mechanism of thermal stabilization of polyacrylonitrile / S. Balazs, P. Bela // Thermochemica Acta. — 2019. — № 617. — P. 200–208.