

УДК 541(64+127):542.954:543.422.23

**КИНЕТИКА СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДА  
НА ОСНОВЕ ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА  
И ДИФЕНИЛОПРОПАНА МЕТОДОМ ЯМР  $^{13}\text{C}$**

*Ключников В. Н., Булаг А. Х., Урман Я. Г.,  
Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е.,  
Гольдер М. М.*

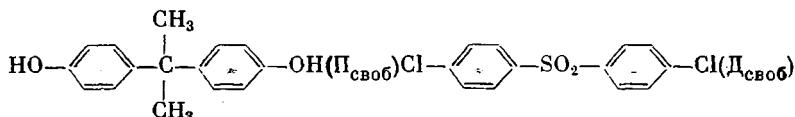
По спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционных смесей определено содержание исходных и олигомерных продуктов. Составлены математические модели, в различных приближениях учитывающие влияние длины олигомерной цепи на активность реакционных центров. В рамках этих моделей определены константы скорости реакций нуклеофильного замещения. Показано, что при вступлении в реакцию первого электрофильного центра активность второго уменьшается вдвое, а при вступлении в реакцию первого нуклеофильного центра активность второго практически не меняется.

Детальное исследование процесса синтеза полиариленсульфоноксидов (ПАС) имеет как теоретическое, так и практическое значение. Определение кинетических параметров этой реакции позволит получить не только данные о механизме реакции, но и подобрать оптимальные условия проведения процесса.

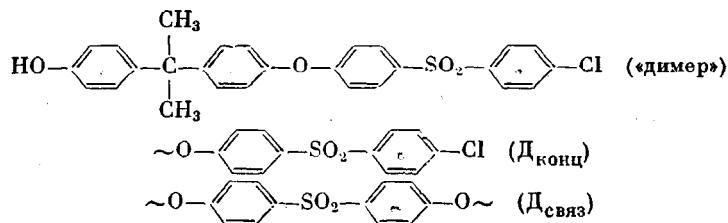
Ранее [1] для системы дихлордифенилсульфон (Д) — натриевая соль дифенилопропана (П) были получены данные лишь о брутто-кинетике процесса. Цель настоящей работы — определение кинетических параметров реакции нуклеофильного замещения в гомогенных условиях при синтезе ПАС на основе дихлордифенилсульфона и натриевой соли дифенилопропана. Для этого использовали методику детального количественного анализа (с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$ ) реакционных смесей, полученных на отдельных этапах процесса синтеза ПАС [2].

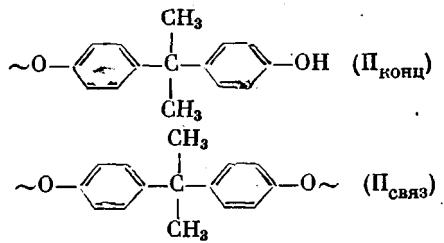
Реакцию нуклеофильного замещения в гомогенных условиях, обработку смесей, содержащих исходные соединения и продукты конденсации, и регистрацию спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционных смесей проводили, как в работе [2].

Реакционная смесь после обработки  $\text{HCl}$  содержит исходные соединения



и продукты конденсации





По спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно определить относительные концентрации (доли)  $\Delta_{\text{своб}}$  ( $y_1$ ),  $\Delta_{\text{конц}}$  ( $y_2$ ),  $\Delta_{\text{связ}}$  ( $y_3$ ), «димера» ( $y_4$ ),  $\Pi_{\text{своб}}$  ( $y_5$ ),  $\Pi_{\text{конц}}$  ( $y_6$ ),  $\Pi_{\text{связ}}$  ( $y_7$ ) на отдельных этапах реакции [2].

При построении кинетической модели сделаны допущения о том, что порядок реакции равен двум и константы скорости не меняются со временем.

Второй порядок реакции щелочных солей фенолов и галогенфенилов доказан в работе [1]. Изменение констант скорости реакции со временем может быть обусловлено взаимным влиянием реакционных центров или возрастанием вязкости системы, или же изменением ионной силы. Взаимное влияние реакционных центров учтено введением различных констант для свободных и концевых звеньев. Изменением вязкости можно пренебречь, так как изучали начальные стадии реакции в сравнительно разбавленных (0,2 г-экв/л) растворах. Ионная сила также практически не менялась.

Учитывая, что оба сомономера имеют зависимые реакционные центры [1], и допуская, что при числе  $m$  мономерных звеньев ( $\Pi + \Delta$ ) в олигомере  $m > 2$  эффект дальнего порядка не проявляется, процесс иуклеофильного замещения для системы натриевая соль  $\Pi - \Delta$  можно описать следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= -k_{11}a_0y_1y_5 - k_{21}a_0y_1y_6 - k_{21}a_0y_4y_4 \\ \frac{dy_2}{dt} &= k_{21}a_0y_1y_6 + k_{21}a_0y_1y_4 + k_{22}a_0y_4y_4^2 - k_{12}a_0y_2y_5 - k_{22}a_0y_2y_6 \\ \frac{dy_3}{dt} &= k_{12}a_0y_2y_5 + k_{12}a_0y_4y_5 + k_{22}a_0y_2y_6 + k_{22}a_0y_4y_6 + k_{22}a_0y_2y_4 + k_{22}a_0y_4y_4^2 \\ \frac{dy_4}{dt} &= k_{11}a_0y_1y_5 - k_{12}a_0y_4y_5 - k_{21}a_0y_1y_4 - k_{22}a_0y_4y_4^2 - k_{22}a_0y_4y_6 - k_{22}a_0y_2y_4 \quad (1) \\ \frac{dy_5}{dt} &= -k_{11}a_0y_1y_5 - k_{12}a_0y_2y_5 - k_{12}a_0y_4y_5 \\ \frac{dy_6}{dt} &= k_{12}a_0y_2y_5 + k_{12}a_0y_4y_5 + k_{22}a_0y_4y_4^2 - k_{21}a_0y_1y_6 - k_{22}a_0y_2y_6 \\ \frac{dy_7}{dt} &= k_{21}a_0y_1y_4 + k_{21}a_0y_1y_6 + k_{22}a_0y_2y_6 + k_{22}a_0y_4y_6 + k_{22}a_0y_4y_2 + k_{22}a_0y_4y_4^2, \end{aligned}$$

где  $a_0$  – исходная концентрация мономеров ( $a_0$  для  $\Pi$  и  $\Delta$  одинакова); константа скорости  $k_{11}$  отвечает реакции  $\Pi_{\text{своб}}$  и  $\Delta_{\text{своб}}$ ;  $k_{12}$  –  $\Pi_{\text{своб}}$  и  $\Delta_{\text{конц}}$ ,  $\Pi_{\text{своб}}$  и «димера»;  $k_{21}$  –  $\Pi_{\text{конц}}$  и  $\Delta_{\text{своб}}$ , «димера» и  $\Delta_{\text{своб}}$ ;  $k_{22}$  –  $\Pi_{\text{конц}}$  и  $\Delta_{\text{конц}}$ , «димера» и  $\Pi_{\text{конц}}$ , «димера» и  $\Delta_{\text{конц}}$ , «димера» и «димера».

Система дифференциальных уравнений (1) совместно с уравнением материального баланса

$$y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + y_5 + y_6 + y_7 = 2 \quad (2)$$

составляет четырехпараметрическую (по числу констант) математическую модель процесса, параметрами которой являются искомые значения  $k_{ij}$ .

Кроме четырехпараметрической (M4) была составлена также и девятипараметрическая (M9) модель, учитывающая (с помощью констант  $k_{13}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_{23}$ ,  $k_{32}$  и  $k_{33}$  (табл. 1 и 2)) эффект дальнего порядка вплоть до  $m=3$ . Рассмотрены также и две «редуцированные» двухпараметрические модели (M2a и M2b (табл. 1 и 2)). Сводка параметров всех четырех моделей приведена в табл. 1.

Определение параметров моделей проведено с помощью нелинейного метода наименьших квадратов с использованием всей совокупности экспериментальных данных. Расчеты выполнены на ЭВМ; программа написана на языке ФОРТРАН ЕС ЭВМ. Для интегрирования системы дифференциальных уравнений (1) использован алгоритм Кутта – Мерсона [3].

Программа выдает значения подобранных параметров и оценки их вероятностных доверительных интервалов (доверительная вероятность 68%) и остаточное

Таблица 1

Параметры (константы скорости), характеризующие четыре рассматриваемых модели кинетики процесса образования полисульфона на основе Д и П

Нуклеофильный центр (феноксидный ион)	Электрофильный центр			
	$\text{Д}_{\text{своб}}$	Димер ( $m=2$ )	$\text{Д}_{\text{конц}} (m>2)$	Модель
$\Pi_{\text{своб}}$	$k_{1a}$	$k_{2a}$	$k_{2a}$	M2a
	$k_{16}$	$k_{16}$	$k_{16}$	M2б
	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{12}$	M4
	$k_{41}$	$k_{12}$	$k_{13}$	M9
Димер ( $m=2$ )	$k_{2a}$	$k_{2a}$	$k_{2a}$	M2a
	$k_{16}$	$k_{26}$	$k_{26}$	M2б
	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{22}$	M4
	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{23}$	M9
$\Pi_{\text{конц}} (m>2)$	$k_{2a}$	$k_{2a}$	$k_{2a}$	M2a
	$k_{16}$	$k_{26}$	$k_{26}$	M2б
	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{22}$	M4
	$k_{31}$	$k_{32}$	$k_{33}$	M9

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций, протекающих при синтезе ПАС на основе натриевой соли дифенилолпропана и Д  
(Температура процесса 120°,  $a_0=0,49$  г-экв/л, растворитель ДМСО)

Модель	Константы скорости (л/г-экв·мин)										$\sigma$
	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{13}$	$k_{21}$	$k_{31}$	$k_{22}$	$k_{23}$	$k_{32}$	$k_{33}$		
M9	$2,43 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,08$	$1,26 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,3$	—	$0,14 \pm 0,2$	$0,43 \pm 0,2$	$0,09 \pm 0,004$	0,028	
M4	$2,35 \pm 0,11$	$0,56 \pm 0,05$		$1,22 \pm 0,09$			$0,12 \pm 0,01$	$k_{22}$		0,036	
M2a	$k_{1a}$ $0,86 \pm 0,11$				$k_{2a}$ $0,43 \pm 0,08$					0,13	
M2б		$k_{16}$ $1,16 \pm 0,05$					$k_{26}$ $0,087 \pm 0,01$			0,068	

среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  рассчитанных значений  $y_i$  от экспериментальных данных. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

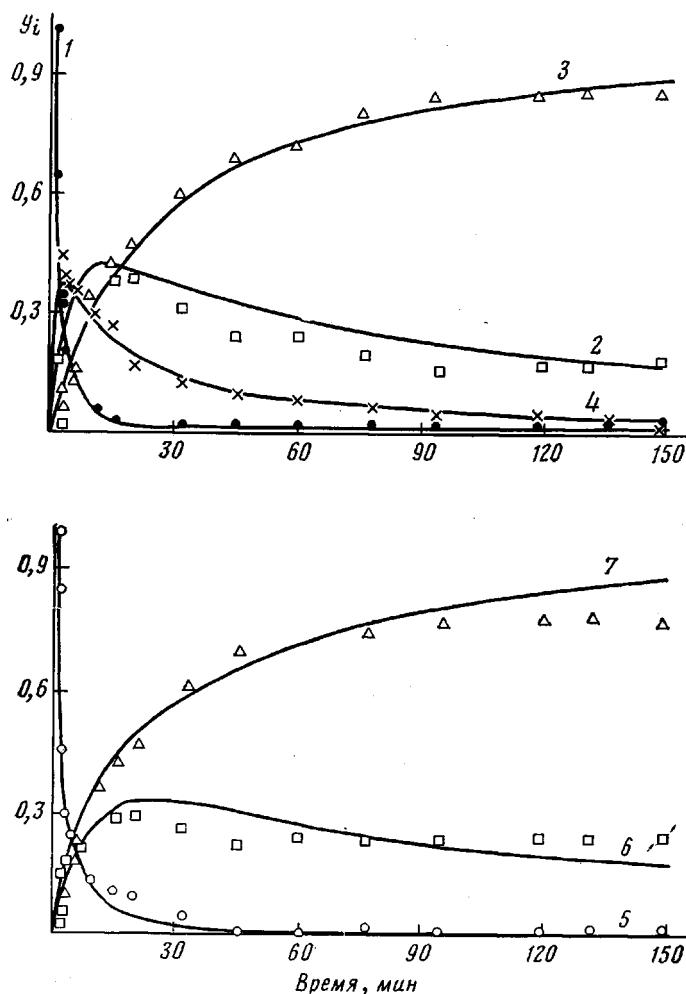
Анализ приведенных в табл. 2 результатов дает возможность сделать ряд выводов.

1. Использованная при расчетах база экспериментальных данных недостаточна для надежного определения всех параметров в модели M9 (в частности, не удалось определить константы  $k_{22}$  и  $k_{23}$ ).

2. Четырехпараметрическая модель — хорошее приближение модели M9: константы скорости реакции между мономерами ( $k_{11}$ ) в моделях M4 и M9 одинаковы, значения остальных констант модели M4 ( $k_{12}$ ,  $k_{21}$  и  $k_{22}$ ) лежат внутри интервалов значений соответствующих им констант модели M9. Объем и точность экспериментальной базы данных, очевидно, достаточны для надежного определения параметров этой модели.

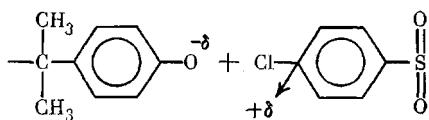
3. Двупараметрические модели — значительно более грубое приближение, чем четырехпараметрическая модель. В рамках этих моделей уже нельзя получить истинного представления о реакционной способности мономеров. Лучшее приближение к эксперименту дает модель M2б, в которой одной константой скорости  $k_{16}$  — см. табл. 2) описываются все реакции с участием мономеров, а другой — реакции всех олигомеров (начиная с «димера»).

Обсуждение полученных в настоящей работе результатов проводится в рамках модели M4.

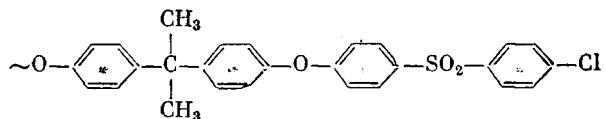


Изменение доли  $y_i$  свободного (1, 5), концевого (2, 6) и связанного (3, 7) дихлордифенилсульфона (1–3) и дифенилпропана (5–7), а также димера (4) со временем в ходе реакции конденсации в системе натриевая соль дифенилпропана – дихлордифенилсульфон при 120°. Экспериментальные точки – величины  $y_i$ , определенные по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ :  
1–4 – расчет по уравнениям (1) и (2)

При синтезе ПАС происходит взаимодействие между нуклеофильными (феноксидные ионы) и электрофильными центрами

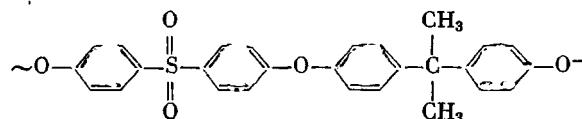


Анализ полученных результатов показывает, что активность второго электрофильного центра понижается вдвое при вступлении в реакцию первого ( $k_{11}/2k_{12}=2,08$ ), что обусловлено электродонорными свойствами остатка II в димере и  $\Delta_{\text{конц}}$  [1]



При вступлении первого нуклеофильного центра в реакцию активность

второго практически не изменяется ( $k_{11}/2k_{21}=0,96$ ), что связано со слабой делокализацией феноксидного заряда [1] в димере и в П<sub>конц</sub>



Представляет интерес сравнение полученных результатов с данными других методов.

В работе [1] для той же системы ( $a_0=0,15$  г-экв/л; растворитель — ДМСО, 120°) с помощью химического метода анализа определены константы скорости мономерной (степень конверсии  $p \leq 50\%$ ) и полимерной ( $p > 50\%$ ) стадий процесса:  $k_m=1,06$  л/г-экв·мин;  $k_n=0,45$  л/г-экв·мин.

Анализ кривых 2, 3, 6 и 7 на рисунке (интервал времени 0–5 мин) показывает, что в реакционной смеси при  $p \leq 50\%$  образуется не только димер (как допускали при расчете  $k_m$  в работе [1]), но и  $\Delta_{конц}$ ,  $\Delta_{связ}$ ,  $\Pi_{конц}$  и  $\Pi_{связ}$ . Следовательно,  $k_m$  — это брутто-константа, включающая в себя не только  $k_{11}$ , но и меньшие по величине (табл. 2, данные для М4) константы скорости  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  и  $k_{22}$ . Этим и можно объяснить, почему константа  $k_m$  (1,06 л/г-экв·мин) практически равна константе  $k_{16}$  и значительно меньше, чем константа скорости взаимодействия наиболее активных центров  $k_{11}$  (2,35 л/г-экв·мин (табл. 2)).

Анализ кривых 1 и 5 на рисунке (интервал времени 5–20 мин) показывает, что в реакционной смеси при  $p > 50\%$  еще присутствуют исходные соединения —  $\Delta_{своб}$  и  $\Pi_{своб}$ . Следовательно,  $k_n$  — также брутто-константа, в которую кроме константы  $k_{22}$  входят и большие по величине (табл. 2, модель 4М) константы  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  и  $k_{21}$ . Это и обусловливает тот факт, что величина  $k_n$  (0,45 л/г-экв·мин) практически равна величине  $k_{2a}$  (0,43 л/г-экв·мин), но существенно больше, чем константа скорости взаимодействия наименее активных центров —  $k_{22}=0,12$  л/г-экв·мин (табл. 2).

В работе [4] (при 150°) с помощью реохимического метода была определена константа скорости полимерной стадии (степень поликонденсации образующихся на этой стадии ПАС лежит в интервале 10–40):  $k_p^P=1,15$  л/моль·мин. Рассчитанная по уравнению Аррениуса (при  $E_a=-69,4 \pm 5$  кДж/моль [4]) величина  $k_p^P$  при 120° составляет  $0,33 \pm 0,03$  л/моль·мин (0,16 л/г-экв·мин). Эта величина  $k_p^P$  является по существу константой скорости взаимодействия наименее активных (второго нуклеофильного и второго электрофильного) центров. Этим и обусловлено наблюдавшееся согласие между величинами  $k_p^P$  (0,16 л/г-экв·мин),  $k_{22}$  (0,12 л/г-экв·мин) и  $k_{2a}$  (0,09 л/г-экв·мин) (табл. 2).

Таким образом, из всех рассмотренных методов метод ЯМР <sup>13</sup>С позволяет наиболее детально исследовать процесс синтеза ПАС на стадии образования олигомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сторожук И. П., Микитаев А. К., Коршак В. В. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1976, с. 79.
- Булат А. Х., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М., Шаповалова А. Н., Сивакова Р. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1047.
- Калдербенк В. Дж. Курс программирования на ФОРТРАН. М.: Энергия, 1976.
- Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 309.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
12.III.1983

**STUDY OF KINETICS OF SYNTHESIS OF POLYARYLENE  
SULFONOXIDE FROM DICHLORODIPHENYLSULFONE  
AND DIPHENYLOLPROPANE BY  $^{13}\text{C}$  NMR METHOD**

*Klyuchnikov V. N., Bulai A. Kh., Urman Ya. G., Slonim I. Ya.,  
Bolotina L. M., Reitburd L. Ye., Gol'der M. M.*

**S u m m a r y**

The content of initial and oligomer products has been determined from  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The mathematical models in various approximations were built taking into account the effect of the length of oligomer chains on activity of reaction centres. In the framework of these models the rate constants of reactions of nucleophilic substitution were found. The reaction of the first electrophilic centre was shown to decrease the reactivity of the second one in two times, while after the reaction of the first nucleophilic centre the activity of the second one remained practically the same.