

УДК 541(64+127):532(135+77)

**РЕОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПОЛИСУЛЬФОНА  
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

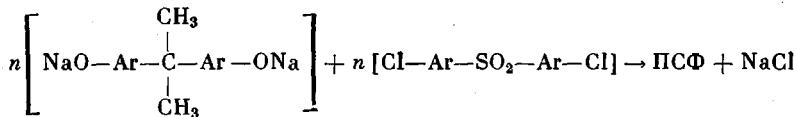
Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А.,  
Болотина Л. М.

Изучено влияние температуры и концентрации раствора на реокинетику процесса образования полисульфона в растворах различных концентраций. Увеличение концентрации полимера >60 вес.% приводит к замедлению реакции вследствие возникновения диффузионных ограничений. Переход в диффузионно-контролируемую область определяется комплексным параметром — произведением вязкости раствора на степень полимеризации.

В последнее время методом поликонденсации получен ряд новых полимеров, представляющих перспективный технический интерес, в частности, благодаря их высоким физико-механическим свойствам и повышенной термостойкости. К числу таких новых термостойких материалов относится полисульфон (ПСФ). Механизм и кинетика реакции образования ПСФ исследовались в ряде работ [1–3]. Однако практически все исследования кинетики образования этого материала ограничиваются изучением, хотя и весьма детальным, начальных стадий процесса в разбавленных растворах, когда определяющим фактором была собственно скорость взаимодействия реакционноспособных групп.

Однако не всегда кинетические законы, справедливые для начальных актов реакции, сохраняют свое значение на всем протяжении процесса [4]. Не является в этом отношении исключением синтез ПСФ, поскольку при переходе в область высоких концентраций образующегося полимера в растворе возникают новые явления, о которых кратко сообщалось в работах [5, 6]. И хотя в целом они могут характеризоваться как следствие диффузионных затруднений, этого мало, чтобы достичь количественного понимания обсуждаемого процесса. В связи с этим цель настоящей работы — выяснение механизма явлений, происходящих при синтезе полимеров в концентрированных растворах. Исследования проводили реологическим методом, позволяющим получать достаточно наглядную и полную информацию о феноменологических закономерностях полимеризационных (поликонденсационных) процессов [7].

ПСФ получали, осуществляя поликонденсацию фенолята 2,2-ди(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в растворе ДМСО по реакции



Реакцию проводили в изотермических условиях непосредственно в рабочем узле цилиндр — цилиндр вискозиметра «Реотест-2». Контроль за ходом процесса осуществляли по изменению вязкости реакционной массы  $\eta$  при непрерывном деформировании с постоянной скоростью сдвига, равной  $9 \text{ c}^{-1}$ . Прямые эксперименты показали, что интенсивность нарастания вязкости, характеризующая скорость поликонденсации, в исследуемых случаях не зависит от скорости сдвига в диапазоне  $3$ — $27 \text{ c}^{-1}$ . Концентрацию исходных компонентов подбирали так, чтобы концентрация образующегося ПСФ в растворе φ составляла  $50$ ,  $60$ ,  $70$  или  $80$  вес.%. Опыты проводили в интервале температур  $150$ — $180^\circ$ . Для сопоставления результатов, полученных из реокинетического анализа, с молекулярными характеристиками образующегося поли-

мера в отдельных опытах отбирали пробы из реакционной системы для определения ММ полупродуктов синтеза при различной продолжительности реакции. Характеристическую вязкость разбавленных растворов ПСФ в хлороформе определяли на вискозиметре ВПЖ-2 при 25°. ММ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} M^{0.72}$  [8].

Основные положения реокинетического метода применительно к процессам поликонденсации и некоторые экспериментальные данные, относящиеся к синтезу ПСФ в 50%-ном растворе, были опубликованы ранее [9]. Для полноты картины укажем основные результаты этого исследования. Во-первых, в растворе указанной концентрации кинетика поликонденсации при образовании ПСФ подчиняется обычному уравнению второго порядка  $dx/dt = -kx^2$ , а рост вязкости во времени  $\eta(t)$  описывается уравнением, справедливым для гомогенного процесса  $\eta = K(x_0 kt)^{3/4}$ . Во-вторых, рост среднечисленной степени поликонденсации  $\bar{N}$  во времени описывается линейным уравнением  $\bar{N} = x_0 kt$ . В этих соотношениях  $x_0$  и  $x$  — начальная и текущая концентрации функциональных групп;  $k$  — константа скорости реакции;  $K$  — коэффициент пропорциональности. Показатель степени в последнем соотношении, равный 3/4, типичен для концентрированных растворов и расплавов полимеров и отвечает результатам независимых экспериментальных исследований вязкостных свойств растворов ПСФ в ДМСО [10].

Температурные зависимости констант  $k$  и  $K$  описываются обычными уравнениями аррениусовского типа

$$k = k_0 \exp(E/RT), \quad K = K_0 \exp(-U/RT),$$

где  $E$  — энергия активации вязкого течения, равная 32 кДж/моль;  $U$  — эффективная энергия активации процесса образования ПСФ в 50%-ном растворе.

Следует добавить, что, согласно данным детального ЯМР-спектроскопического исследования элементарных реакций, происходящих при образовании ПСФ, константа скорости взаимодействия между наименее активными центрами  $k_{22}$  (вторым нуклеофильным и вторым электрофильным) при 120° оказалась равной 0,25 л/моль·мин [3]. Реокинетический метод дает константу  $k_p$ , отвечающую наиболее медленной стадии процесса синтеза. Пересчет этой константы к 120° дает значение 0,30 л/моль·мин, т. е. очевидно, что  $k_p$  достаточно близка к  $k_{22}$ .

Переходя к синтезу ПСФ в растворах более высоких концентраций, в принципе можно ожидать, что при уменьшении содержания растворителя в реакционной системе возможен переход процесса в диффузионно-контролируемую область. В этом случае повышение вязкости реакционной массы может приводить к замедлению процесса. Это положение поясняет рис. 1, где показаны зависимости вязкости реакционной системы от длительности протекания реакции при варьировании температуры и концентрации растворителя.

Как видно, уже при  $\phi=60\%$  и температурах 150 и 160° наблюдается изменение характера зависимости  $\eta(t)$ , а именно снижение темпа роста вязкости, что отражает уменьшение константы скорости реакции (таблица), рассчитанной по полученным ранее реокинетическим соотношениям. При 170 и 180° константы скорости для 50 и 60%-ных растворов практически не изменяются (таблица). Это свидетельствует о том, что в этих условиях процесс явно протекает в кинетической области. Однако при меньших температурах и больших концентрациях раствора наблюдается иная картина.

С данными вискозиметрических измерений вполне коррелирует изменение  $\bar{N}$  во времени (рис. 2). Повышение  $\phi$  до 70–80% приводит к отклонению зависимости  $\bar{N}(t)$  от линейной, и при 150° и  $\phi=80\%$  процесс вообще затормаживается на начальной стадии, так что среднечисленная степень получаемого продукта полимеризации не превышает 8–10. Полученные значения констант скорости  $k$ , значений степени полимеризации конечного продукта  $\bar{N}$ , энергии активации процесса поликонденсации  $U$  и энергии активации вязкого течения  $E$  растворов ПСФ соответствующих концентраций приведены в таблице.

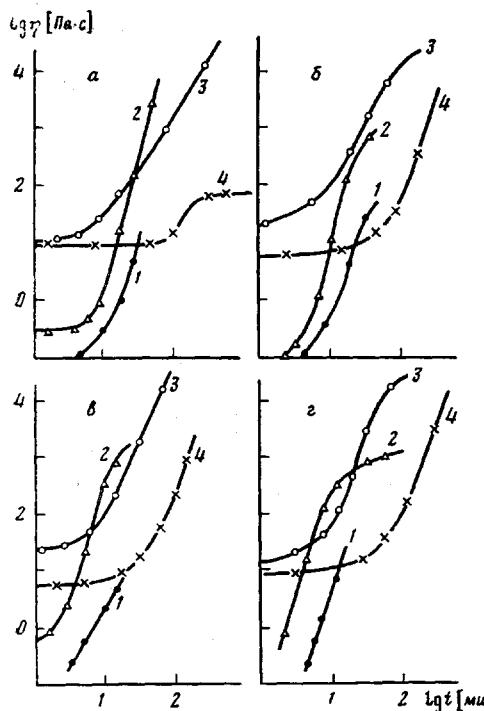


Рис. 1

Рис. 1. Изменение вязкости в процессах синтеза ПСФ при 150 (а), 160 (б), 170 (в) и 180° (г), проводимого в растворах с концентрацией образующегося полимера в системе 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80 вес.% (4)

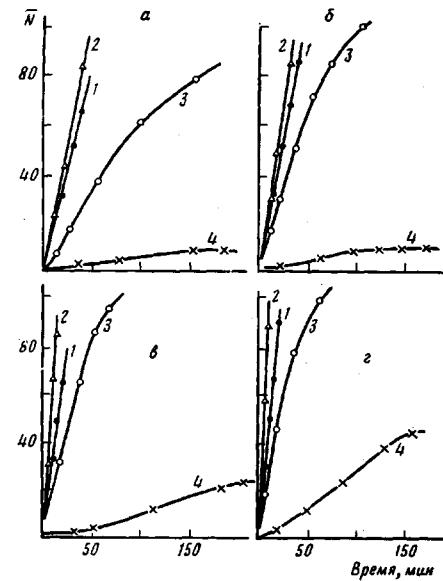


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от продолжительности протекания процесса при 150 (а), 160 (б), 170 (в), 180° (г) и концентрациях полимера в реакционной системе 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80 вес.% (4)

Для суждения о механизме реакции в концентрированных растворах обратимся к температурной зависимости суммарной скорости образования полимера. Она характеризуется эффективной энергией активации  $U$ , отвечающей тому участку зависимости  $\bar{N}(t)$  или  $\eta(t)$ , где реакция описывается уравнением второго порядка и ее скорость представляется величиной константы  $k$ . На рис. 3 сопоставлены значения  $U$  и  $E$  для растворов разных концентраций. Для 50- и 60%-ных растворов  $U$  практически не зависит от концентрации, причем  $U > E$ . Уменьшение энергии активации химической реакции до величины энергии активации вязкого течения при переходе к 70%-ному раствору и последующий эквивалентный рост  $U$  и  $E$  для 80%-ного раствора отражает радикальное изменение хода поликонденсации. Рост энергии активации вязкого течения при повышении концентрации полимера в растворе вполне характерен для реологии растворов, а совпадение  $U$  и  $E$  может трактоваться как проявление

#### Кинетические параметры процесса синтеза полисульфона

φ, %	$k$ , л/моль·мин	$\bar{N}_\infty$	$U$	E						
		150°		160°		170°		180°		
50	1,44	68 *	2,56	96	3,6	68 *	4,8	84 *	69,6	31,9
60	1,125	90	2,0	96	3,75	108	5,0	102	65,1	31,9
70	0,39	77	0,79	100	0,92	108	1,32	110	33,6	31,9
80	0,018	8	0,03	14	0,05	28	0,073	44	77,7	77,7

\* Эти величины не отвечают  $\bar{N}_\infty$ , так как реакцию искусственно обрывали при достижении данной степени поликонденсации для контрольного определения ММ.

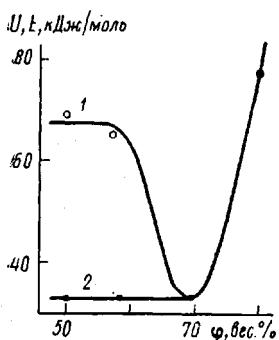


Рис. 3

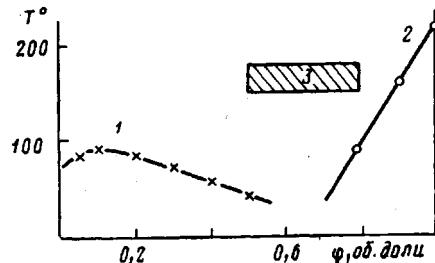


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации процесса поликонденсации (1) и вязкого течения растворов (2) от концентрации ПСФ в ДМСО

Рис. 4. Диаграмма фазового состояния системы ПСФ – ДМСО: 1 – бифуркация, 2 – температура стеклования растворов, 3 – область проведения процесса поликонденсации

ление того, что скорости вязкого течения и химической реакции контролируются одним и тем же фактором, и этим общим фактором, видимо, является диффузионный перенос.

Такое изменение макрокинетики реакции вследствие возникновения диффузионных затруднений может быть связано с различными причинами. Однако простейшее объяснение – диффузионные ограничения обусловлены ростом вязкости и соответствующим увеличением коэффициента диффузии реакционной среды – оказывается неверным. Как нам представляется, решающим фактором в данном случае оказывается приближение к области перехода в системе ПСФ – ДМСО из-за того, что по мере возрастания концентрации или снижения температуры система приближается к условиям стеклования раствора. Это положение поясняется диаграммой фазового состояния<sup>1</sup> системы ПСФ – ДМСО, приведенной на рис. 4. Заштрихованная область на диаграмме отвечает изучаемому в данной работе температурно-концентрационному диапазону проведения процесса синтеза ПСФ. Высококонцентрированные реакционные системы ( $\varphi=70\text{--}80\%$ ) лежат в непосредственной близости от концентрационной зависимости температуры стеклования, что оказывает существенное влияние на скорость реакции образования полимера.

Влияние концентрации реакционной системы на переход реакции в диффузионно-контролируемую область, и обратно, подтверждается следующим специально проведенным прямым экспериментом. В рабочий узел ротационного вискозиметра, в котором протекала реакция поликонденсации при  $\varphi=70\%$ , добавляли растворитель в количестве, необходимом для уменьшения концентрации полимера до 60%. Ход изменения вязкости и степени поликонденсации до и после введения растворителя показан на рис. 5. Как видно, разбавление раствора (т. е. уменьшение концентрации реакционноспособных молекул) из-за введения растворителя в систему приводит к скачкообразному росту скорости процесса поликонденсации. Это происходит вследствие того, что уменьшение концентрации и, следовательно, снижение вязкости реакционной среды приводят к переходу реакции из диффузионно-контролируемой в кинетическую область. При этом существенно, что происходит количественное «восстановление» системы – численные значения констант скорости после разбавления полностью совпадают с константами, которые характерны для этого процесса, протекающего в кинетической области.

Таким образом, можно, по-видимому, считать доказанным, что переход от 60- к 70%-ному и затем еще в большей степени к 80%-ному

<sup>1</sup> Диаграмма фазового состояния системы ПСФ – ДМСО получена авторами с участием Ю. М. Михайлова (ОИХФ АН СССР).

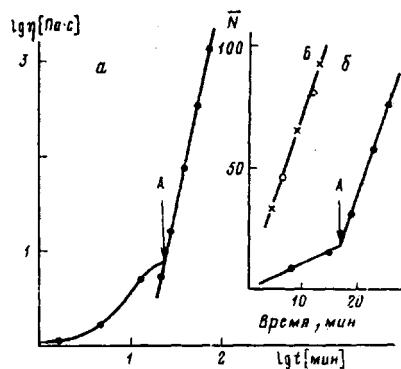


Рис. 5

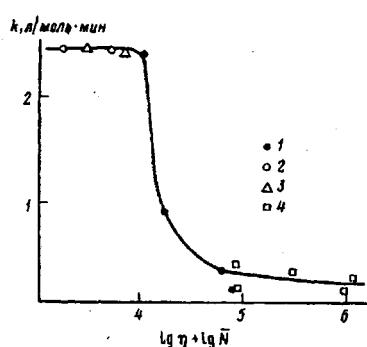


Рис. 6

Рис. 5. Изменение вязкости (а) и среднечисленной степени полимеризации (б) в процессе образования ПСФ при скачкообразном изменении концентрации образующегося полимера в реакционном растворе от 70 до 60%. А – момент введения растворителя в реакционный раствор; Б – зависимость  $\bar{N}(t)$ , характерная для кинетической области ( $\phi \leq 60\%$ )

Рис. 6. Зависимость макрокинетической константы скорости образования ПСФ от комплексного параметра  $\eta\bar{N}$  (вязкость выражается в Па·с) при концентрациях полимера в растворе 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80 вес.% (4)

раствору приводит к резкому уменьшению скорости поликонденсации вследствие диффузионных ограничений. Вообще говоря, можно видеть две причины возникновения таких ограничений – собственно рост вязкости реакционной массы и, как указывалось, приближение системы к температуре стеклования и уменьшение подвижности молекул. Вновь укажем, что вязкость исследуемой системы сама по себе не определяет перехода из кинетической в диффузионно-контролируемую область. Вероятно, надо дополнительную учесть подвижность растущих макромолекул в целом, зависящую от их  $\bar{N}$ . Попыткой такого учета является использование в качестве аргумента при рассмотрении изотермической константы скорости реакции комплексного параметра  $\eta\bar{N}$ . Величиной такого рода в реологии и молекулярной физике полимеров определяется время релаксации и как следствие этого – скорость диффузионного переноса. Результаты соответствующей обработки экспериментальных данных в виде зависимостей  $k$  от  $\eta\bar{N}$  представлены на рис. 6. Он отражает весьма характерный и важный факт: вначале (при низких значениях этого параметра) величина константы скорости реакции не зависит от параметра  $\eta\bar{N}$ , а затем падает, причем зависимость  $k$  от  $\eta\bar{N}$  оказывается общкой для растворов разных концентраций. Это подтверждает определяющую роль комплексного параметра в форме  $\eta\bar{N}$  и означает, что рост параметра  $\eta\bar{N}$ , т. е. в конечном счете времени релаксации, определяет изменение контролирующего механизма реакции.

Таким образом, реологический анализ процесса синтеза ПСФ позволил определить границы областей, отвечающих различным условиям проведения поликонденсации, найти численные значения кинетических констант для различных условий проведения реакции и установить, что переход к диффузионно-контролируемому механизму процесса характеризуется комплексным параметром, отражающим изменение времени релаксации реакционной системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Halle W. F., Merriam C. N. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, p. 2375.
- Коршак В. В., Сторожук И. П., Микитаев А. К. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкар. ун-т, 1976, с. 40.
- Ключников В. Н., Булай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбург Л. Е., Гольдер М. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1718.

4. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 319 с.
5. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Артемов С. В. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкар. ун-т, 1983, с. 106.
6. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. В кн.: Тр. XIII Всесоюз. симпоз. по реологии. М.: Наука, 1984, с. 44.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах получения и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
8. Вырский Ю. П., Кузяева В. Ф., Ахметьева Е. И., Акугин М. С. Пласт. массы, 1968, № 9, с. 28.
9. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 309.
10. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1981, № 7, с. 19.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
17.VII.1985

### RHEOKINETICS OF SYNTHESIS OF POLYSULFONE IN CONCENTRATED SOLUTIONS

Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Kozhina V. A., Bolotina L. M.

#### Summary

The effect of temperature and solution concentration on rheokinetics of formation of polysulfone in solutions of various concentrations has been studied. For concentrations of a polymer >60 weight % the reaction is retarded as a result of diffusional limitations. The transition into the diffusion-controlled region is described by the complex parameter – the product of solution viscosity and degree of polymerization.