

УДК 541(64+127):542.954

## О КИНЕТИКЕ СИНТЕЗА ОЛИГОИМИДА

Тейшев А. Е., Карапанян О. М., Андрианова З. С.,  
Черкасов М. В., Агапов О. А., Гурьяннова В. В.,  
Павлов А. В., Малкин А. Я.

С применением метода гель-проникающей хроматографии проведен количественный анализ расходования мономеров (диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и 4,4'-дифенилметандиизоцианата) и накопления *n*-меров на их основе в процессе синтеза олигоимида. Составлены математические модели, в различных приближениях учитывающие влияние длины цепи олигомера на реакционную способность концевых групп. С использованием полученных данных по изменению концентраций реагентов и продуктов реакции — олигомеров с различной степенью полимеризации рассчитаны кинетические параметры моделей. Сделаны определенные выводы о механизме процесса.

В основе математической модели химико-технологического процесса лежит описание кинетики химической реакции образования целевого продукта, которую изучают в идеализированных (гомогенных, изотермических) условиях, но используют для рассмотрения процесса в реальной технологической обстановке.

В поликонденсационных процессах на начальных стадиях образующиеся олигомерные продукты имеют, как правило, различную реакционную способность, что необходимо учитывать при расчете кинетических параметров процесса. Применение метода ГПХ, позволяющего определять концентрации мономеров, промежуточных соединений, образующихся и расходующихся в ходе синтеза, и конечных продуктов реакции, приводит в результате к оценке констант элементарных актов реакций.

При описании собственно поликонденсации при степенях полимеризации не менее 5–10 обычно принимают классическую гипотезу Флори [1] о независимости скорости взаимодействия реакционноспособных групп реагентов от длины связанной с ними цепи, хотя в последние годы ряд авторов наблюдали отклонения от этой гипотезы [2–4].

Определению кинетических параметров для поликонденсационных процессов в литературе посвящен ряд работ, авторы которых в зависимости от конкретных задач детализации кинетического описания процесса пре-небрегают [5] или учитывают [6, 7] изменение реакционной способности олигомерных концевых групп от длины цепи.

В настоящей работе проведен анализ состава олигоимидной смолы, образующейся на начальных этапах конденсации 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты (ДАБТК), и изучена кинетика процесса. Очевидно, что анализ образующихся и расходующихся по ходу реакции промежуточных соединений, определяющих полноту описания процесса, зависит от их времени жизни и чувствительности используемого метода исследования. Анализ реакционной массы, проведенный методом ГПХ, показал наличие в ней исходных мономеров и образующихся *n*-меров в различных концентрациях, меняющихся по ходу синтеза, и позволил считать элементарными реакциями взаимодействие мономеров и *n*-меров друг с другом без учета промежуточных продуктов реакции мономеров с катализатором.

Самостоятельную проблему составляет задача достоверного определения набора кинетических констант, которая существенно усложняется при

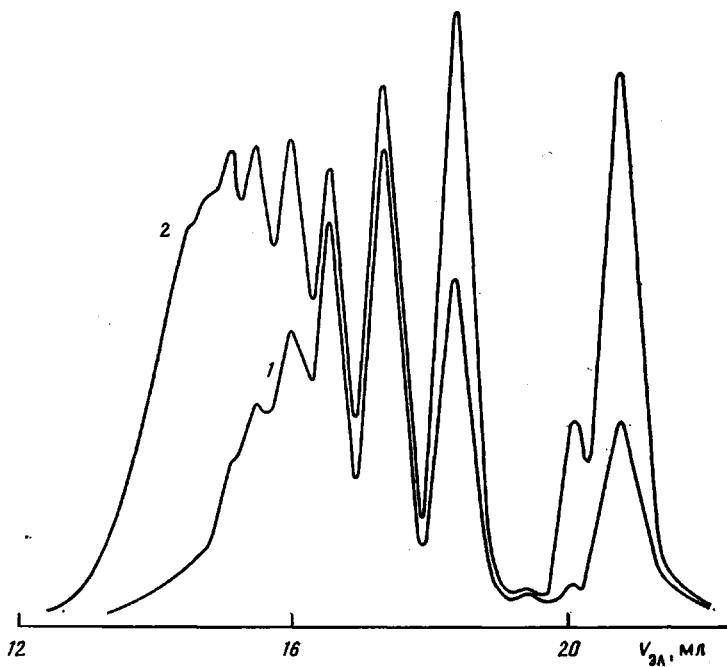
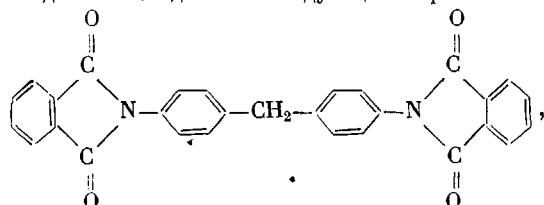


Рис. 1. Хроматограммы образцов олигоимида. Время синтеза 95 (1) и 180 мин (2)

увеличении их количества. Эта задача относится к классу так называемых обратных задач. Для ее решения применен математический аппарат, разработанный в ОИХФ АН СССР.

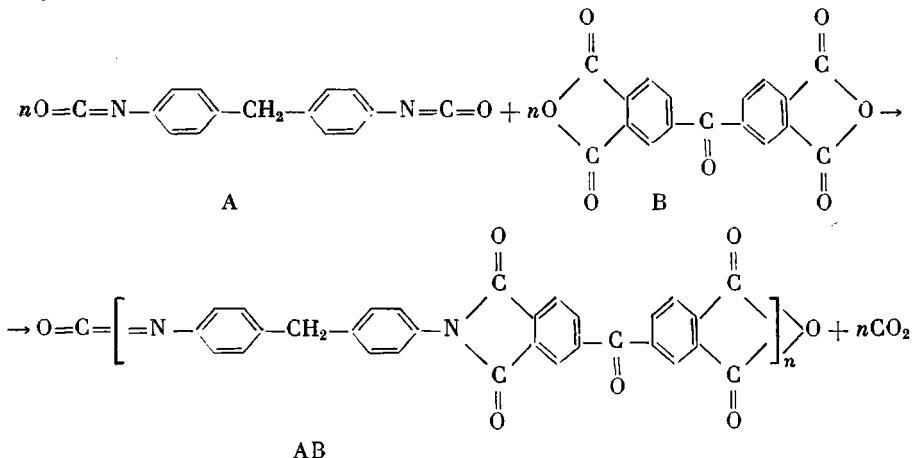
Олигоимидную смолу получали в расплаве при  $185 \pm 2^\circ$  взаимодействием ДАБТК с МДИ в присутствии в качестве катализатора этиленгликоля (ЭГ) при мольном соотношении ДАБТК : МДИ : ЭГ = 1 : 1 : 0,1. Мономеры использовали без дополнительной очистки с содержанием основного вещества 99,5% для МДИ ( $T_{пл} = 39-40^\circ$ ) и 99,8% для ДАБТК ( $T_{пл} = 224^\circ$ ). В расплав МДИ добавляли катализатор, затем ДАБТК. За нулевую точку отсчета реакции принимали время достижения заданной температуры, при которой наблюдали полную гомогенизацию реакционной массы. Промежуточные продукты взаимодействия мономеров с катализатором не были обнаружены. Продукты реакции по ходу синтеза представляют собой смесь расходящихся мономеров и образующихся *n*-меров.

Для нахождения состава реакционной смеси была разработана методика определения молекулярно-массовых характеристик олигоимида, основанная на разделении олигомерных и низкомолекулярных веществ в режиме эксклюзионной хроматографии. Гель-хроматограммы образцов получали на жидкостном хроматографе высокого давления фирмы «Spectra-Physics» (модель SP-8700) со спектрофотометрическим детектором ( $\lambda = 254$  нм), тремя колонками, наполненными  $\mu$ -стирогелем с размером пор 100, 100, 500 Å (рис. 1). В качестве растворителя использовали хлороформ. Калибровочную зависимость между элюирующими объемами растворителя и ММ компонентов смеси находили, используя индивидуальные вещества (мономеры) и индивидуальное модельное соединение следующего строения:

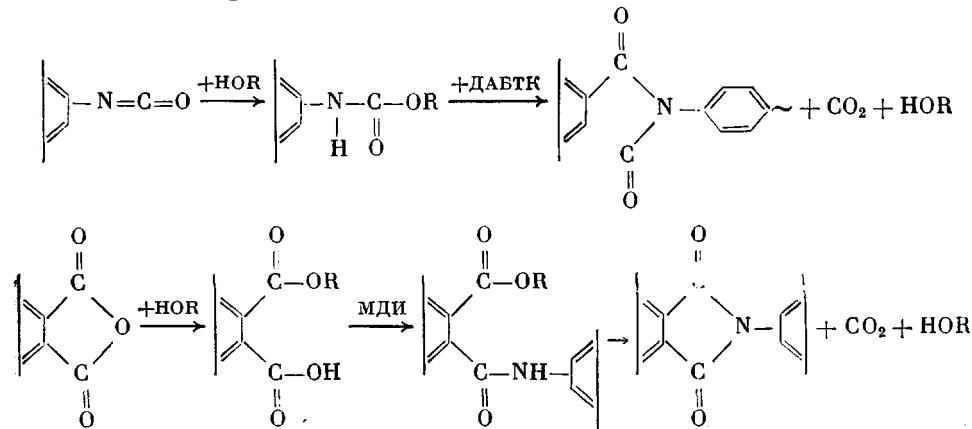


проверив предварительно линейность калибровки для данной хроматографической системы по охарактеризованным ПС-стандартам фирмы «Waters». Отнесение хроматографических пиков к индивидуальным *n*-мерам устанавливали при сопоставлении значений  $M_n$ , определенных по хроматографическим данным и методом парофазной осмометрии. Полученный состав смеси был подтвержден масс-спектрометрическим анализом. Концентрации мономеров и *n*-меров (вплоть до степени полимеризации  $n=4$ ) на отдельных этапах реакции определяли согласно методике, предложенной в работе [8] (относительная погрешность в определении концентраций не превышает  $\pm 15\%$ ).

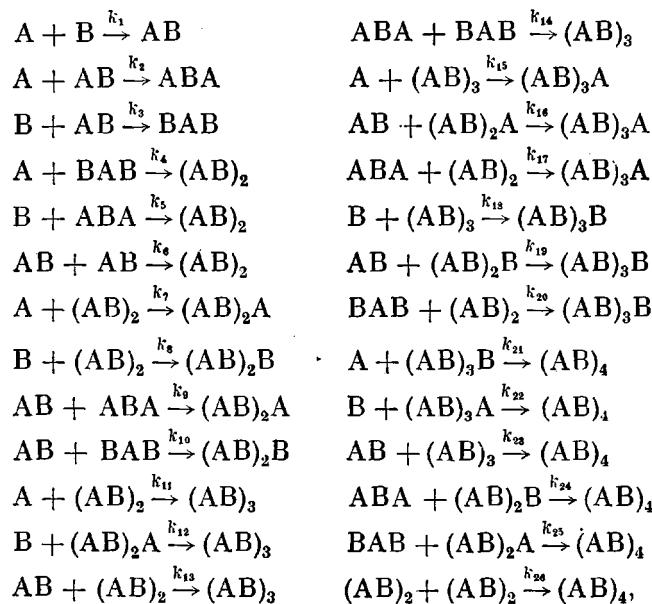
Схему реакции в общем виде можно представить следующим образом [9]:



Предполагаем следующий механизм промежуточных реакций мономеров с катализатором:



Обозначим мономеры МДИ и ДАБТК соответственно через А и В, тогда кинетическая схема реакций, приводящих к росту макромолекул, будет выглядеть так



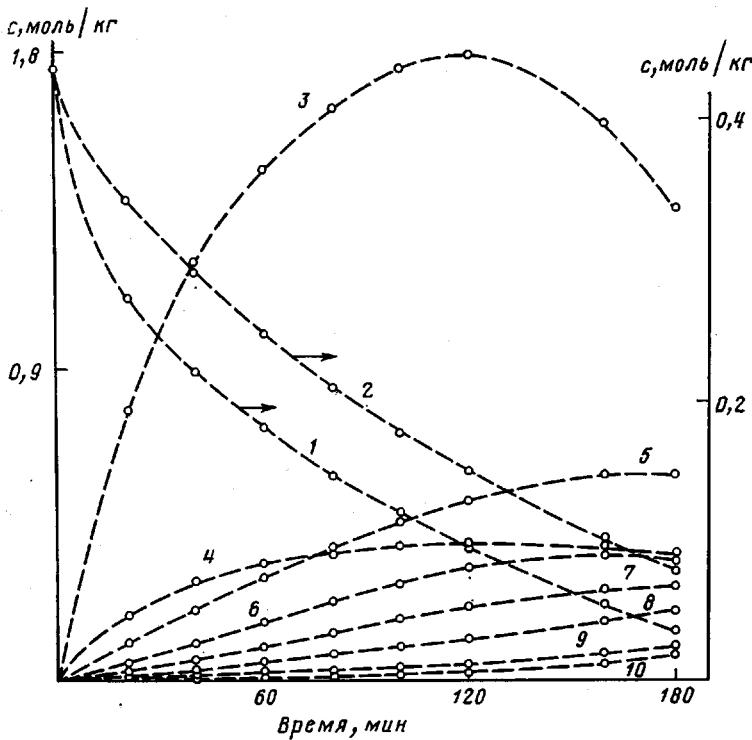


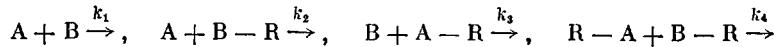
Рис. 2. Изменение концентраций реагентов и продуктов реакции по ходу синтеза: 1 - [A], 2 - [B], 3 - [AB], 4 - [ABA], 5 - [BAB], 6 - [(AB)<sub>2</sub>], 7 - [(AB)<sub>2</sub>A]+[(BA)<sub>2</sub>B], 8 - [(AB)<sub>3</sub>], 9 - [(AB)<sub>3</sub>A]+[(BA)<sub>3</sub>B], 10 - [(AB)<sub>4</sub>]

тогда  $k_1, \dots, k_{26}$  — константы скоростей соответствующих промежуточных стадий процесса. Считая, что порядок реакции равен двум, можно описать процесс следующими дифференциальными уравнениями для всех анализируемых компонентов реакционной смеси:

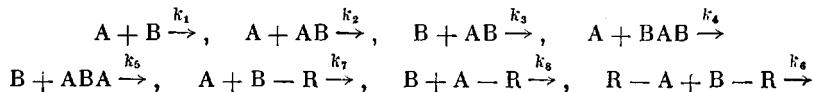
Кинетические кривые изменения концентрации мономеров и *n*-меров представлены на рис. 2. Введение коэффициентов 2 и 4 дает возможность учесть изменение скорости реакции за счет различных вариантов взаимодействия функциональных групп одних и тех же компонентов.

Расчет кинетических констант можно осуществить, меняя число независимых параметров модели. Выбор независимых параметров обусловлен допущениями о реакционной способности компонентов, которые принимаются в каждом конкретном случае. В настоящей работе были использованы однопараметрическая (M1), четырехпараметрическая (M4), восьмипараметрическая (M8) и двадцатишестипараметрическая (M26) модели. В модели M1 принимали равенство констант скоростей всех стадий процесса. Модель M4 учитывает изменение реакционной способности концевых групп при переходе от мономера к олигомеру, а также различную реакционную способность мономеров. Параметры  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  различные, все реакции с участием мономера A идут с константой скорости  $k_2$ , мономера B — с константой  $k_3$ , а реак-

ции взаимодействия олигомеров друг с другом – с константой  $k_4$



При использовании модели М8 предполагали, что в реакциях олигомеров друг с другом константа скорости одна и та же. Однако при этом учитывали изменение скорости взаимодействия реакционноспособных групп в зависимости от длины цепи олигомера в реакциях с участием мономеров вплоть до образования 2,5-мера включительно. Предполагая разную реакционную способность мономеров, т. е. параметры  $k_1-k_8$  отличны друг от друга, принимаем, что реакции А, в результате которых образуются  $n$ -меры с  $n=2,5$ , протекают с константой скорости  $k_7$ , аналогичные реакции с участием В –  $k_8$ , а реакции между олигомерами – с константой скорости  $k_6$ .



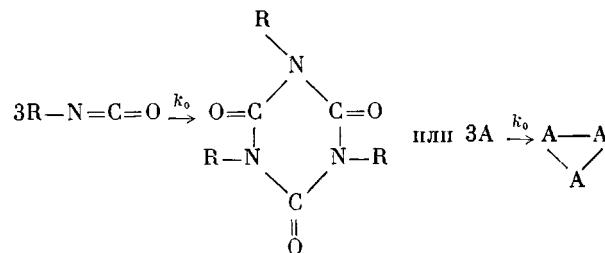
При расчете по модели М26 все параметры считаются различными.

Определение параметров моделей проведено путем минимизации некоторого функционала ошибок (интегральной нормы отклонения экспериментальных и расчетных кинетических кривых) по алгоритму, который является комбинацией метода конфигураций и локального спуска по градиенту [10] с использованием всей совокупности экспериментальных данных. Расчеты выполнены на ЭВМ, программа написана на языке ФОРТРАН. Для интегрирования системы уравнений модели использован метод медленных комбинаций [11].

В результате расчета по модулям М1, М4 и М8 не удалось получить удовлетворительного совпадения теоретических и экспериментальных кинетических кривых, что свидетельствует о неприменимости этих моделей для описания рассматриваемой системы. Однако следует отметить уменьшение относительной ошибки по кривым при увеличении числа независимых параметров от 100 (М1) до 66 (М4) и 44% (М8). Кроме того, если для модели М1 не было достигнуто хорошей сходимости ни по одному веществу, то расчет по модели М8 позволил добиться удовлетворительного совпадения для компонентов А, АВА, ВАВ и  $(AB)_2A + (AB)_2B$  в реакционной смеси, т. е. относительная ошибка не превышала 30%.

Расчеты по модели М26 дали хорошую сходимость теории и эксперимента (относительная ошибка по всем кривым менее 30%). Однако для всех моделей получили несоответствие в положении характерной точки максимума кривой образования вещества АВ, которое не удалось устранить путем увеличения количества независимых параметров модели (рис. 3). Для того чтобы устранить это несоответствие, необходимо уменьшить константу скорости  $k_1$ , но этот путь приводит к резкому уменьшению расхода мономера А и его переизбытку в системе по сравнению с реальной концентрацией. Исходя из этого, можно предположить, что в системе протекают побочные реакции, приводящие к дополнительному расходованию мономера А.

Одной из таких реакций, судя по литературным данным, может быть реакция циклизации по изоцианатным группам с образованием изоциануратов, протекание которой возможно при  $180^\circ$  в присутствии некоторых ацетатов металлов (обычные примеси в мономере В), играющих роль катализатора побочной реакции [12]



Введение реакции циклизации или какой-либо другой побочной реакции в расчетную кинетическую схему позволило добиться вполне удовлетворительного совпадения положения точек максимума расчетной и экспе-

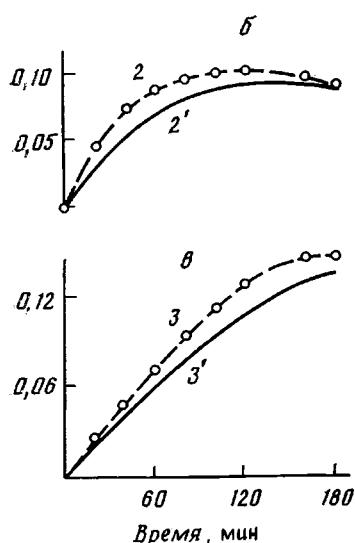
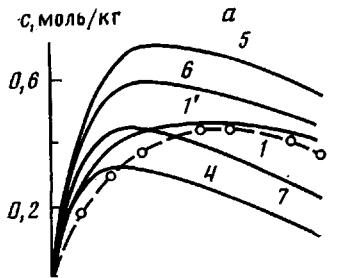


Рис. 3

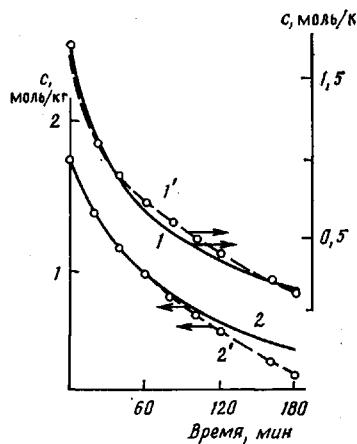


Рис. 4

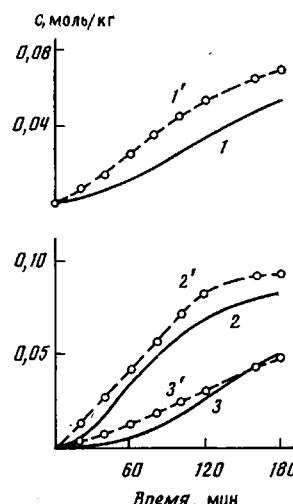


Рис. 5

Рис. 3. Экспериментальные ( $1'-3'$ ) и расчетные кривые ( $1-7$ ) изменения концентраций компонентов реакционной смеси АВ (а), АВА (б) и ВАВ (в). Расчет по моделям М11 ( $1-3$ ), М1 ( $4$ ), М4 ( $5$ ), М8 ( $6$ ) и М26 ( $7$ )

Рис. 4. Экспериментальные ( $1, 2$ ) и расчетные по модели М11 кривые ( $1', 2'$ ) изменения концентраций мономеров А ( $1, 1'$ ) и В ( $2, 2'$ )

Рис. 5. Экспериментальные ( $1-3$ ) и расчетные кривые ( $1'-3'$ ) изменения компонентов реакционной смеси:  $1, 1'$  –  $(AB)_2A + (BA)_2B$ ;  $2, 2'$  –  $(AB)_2$ ,  $3, 3'$  –  $(AB)_3$

риментальной кривой образования вещества АВ, при этом величина относительной ошибки находилась в пределах 20% (рис. 4 и 5).

При сравнении полученных значений параметров выяснилось, что величины ряда констант практически равны:  $k_7 = k_8$ ,  $k_9 = k_{16}$ ,  $k_{10} = k_9$ ,  $k_{12} = k_{11}$ ,  $k_{13} = k_8$ ,  $k_{16} = k_9$ ,  $k_{17} = k_9$ ,  $k_{18} = k_{15}$ ,  $k_{19} = k_{10}$ ,  $k_{20} = k_{10}$ ,  $k_{21} = k_{11}$ ,  $k_{22} = k_{12}$ ,  $k_{23} = k_{13}$ ,  $k_{24} = k_{14}$ ,  $k_{25} = k_{14}$ ,  $k_{26} = k_{13}$ . Это дало возможность уменьшить количество независимых параметров и перейти к одиннадцатипараметрической модели (М11).

Обсуждение полученных в работе результатов проводили в рамках модели М11. Для анализа расчетных значений констант оказалось целесообразным выделить из кинетической схемы процесса некоторые группы стадий (таблица): реакции мономеров А, В и реакции с участием различных  $n$ -меров. Анализ полученных значений параметров дает возможность делать следующие выводы.

Реакционная способность мономеров в реакции с веществом АВ раз-

**Расчетные значения констант скоростей реакций  $k_i$  (модель М11)**

Реакции мономера А (группа 1)	$k_i \cdot 10^3$ , кг/моль·мин	Реакции мономера В (группа 2)	$k_i \cdot 10^3$ , кг/моль·мин	Реакции с участием $n$ -меров (группа 3)	$k_i \cdot 10^3$ , кг/моль·мин
$A + B \xrightarrow{k_1}$	$k_1 = 7,0 \pm 0,5$	$B + A \xrightarrow{k_1}$	$k_3 = 3,3 \pm 0,5$	$AB + AB \xrightarrow{k_6}$	$k_6 = (5 \pm 3) \times 10^{-2}$
$A + AB \xrightarrow{k_2}$	$k_2 = 6 \pm 1$	$B + AB \xrightarrow{k_3}$	$k_5 = 11,4 \pm 5,2$	$AB + ABA \xrightarrow{k_9}$	$k_{14} = (3,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$
$A + BAB \xrightarrow{k_4}$	$k_4 = 9,2 \pm 3,5$	$B + ABA \xrightarrow{k_5}$		$AB + BAB \xrightarrow{k_{10}}$	
$A + (AB)_2 \xrightarrow{k_7}$	$k_7 = 10 \pm 6$		...	$AB + (AB)_2 \xrightarrow{k_{13}}$	
$A + (AB)_2 B \xrightarrow{k_{11}}$	$k_{11} = 13 \pm 8$			$AB + (AB)_2 A \xrightarrow{k_{16}}$	
$A + (AB)_3 \xrightarrow{k_{15}}$	$k_{15} = 5 \pm 3$			$AB + BAB \xrightarrow{k_{14}}$	
$3A \xrightarrow{k_0}$ цикл	$k_0 = 1,31 \pm 0,12$			...	

личается в  $\sim 2$  раза, причем МДИ активнее, чем ДАБТК ( $k_2/k_3=1,82$ ), т. е. второе замещение в АВ при взаимодействии с диангидридом протекает медленнее, чем при взаимодействии с дифенилметандиизоцианатом.

При реакциях мономеров с различными  $n$ -мерами не наблюдается изменения реакционной способности концевых групп с увеличением длины цепи олигомера (см. группы 1 и 2 в таблице).

Сильное изменение значений кинетических параметров наблюдается при реакциях олигомеров друг с другом по сравнению со взаимодействием тех же олигомеров с мономерами ( $k_2 \gg k_6$ ,  $k_3 \gg k_6$ ). По-видимому, такое изменение констант скоростей вызвано влиянием стерических факторов, которое в свою очередь связано с обусловленной конфигурацией макроцепи структурной жесткостью ангидридной компоненты в олигомере и меньшей доступностью олигомерных концевых реакционноспособных центров по сравнению с мономерами.

Все реакции с участием мономеров протекают с константой скорости порядка  $10^{-3}$  кг/моль·мин, а реакции, в которых участвуют только олигомеры, —  $10^{-5}$  кг/моль·мин; следовательно, лимитирующей стадией процесса можно считать взаимодействие между олигомерами, а в упрощенной кинетической схеме процесса использовать только два независимых параметра: константу скорости для реакций с участием только олигомеров и константу скорости для реакций, когда хотя бы один из реагентов мономер.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Flory P. J. // Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 9. P. 1877.
- Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Апухина Н. П., Тигер Р. П., Энтелис С. Г., Королькова З. С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 200.
- Комратова В. В., Григорьева В. А., Батурина С. А., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 633.
- Игнатов В. Н., Василев В. А., Цейтлин Г. М. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1984. С. 3.
- Ravindranath A., Mashelkar A. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 2. P. 3179.
- Yamanis I. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 41. № 8. P. 2339.
- Ключников В. Н., Булавай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 8. С. 1718.
- Evreinov V. V., Romanov A. K., Entelis S. G. // J. Chromatogr. 1970. V. 53. № 1. P. 109.
- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 9.
- Андрюанова З. С. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 142 с.

11. Дубовицкий А. Я., Фурман Г. А. // Математические проблемы химии. Т. 1. Новосибирск, 1973. С. 28.
12. Берлин А. А., Шугов Ф. А. Пенополимииды на основе реакционноспособных олигомеров. М., 1978. С. 108.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
26.IX.1986

### ON KINETICS OF SYNTHESIS OF OLIGOIMIDE

Teishev A. Ye., Karan'yan O. M., Andrianova Z. S., Cherkasov M. V.,  
Agapov O. A., Gur'yanova V. V., Pavlov A. V., Malkin A. Ya.

#### Summary

Consumption of monomers (3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate) and accumulation of  $n$ -mers in the course of synthesis of oligoimide have been quantitatively studied using GPC method. The mathematical models were derived taking into account the effect of oligomer chain length on reactivity of the end groups. From the data on the change of reactants and products concentrations the kinetic parameters of models were calculated. Some conclusions about the mechanism of the process were made.