

УДК 541.64:543.42:678.6

## РЕОКИНЕТИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОИМИДА

Кулиничин С. Г., Михалин С. В., Котов Ю. И., Кожина В. А.,  
 Шелонина И. М., Качевский О. В., Черкасов М. В.,  
 Агапов О. А., Васильев В. В., Малкин А. Я.,  
 Матвелашивили Г. С.

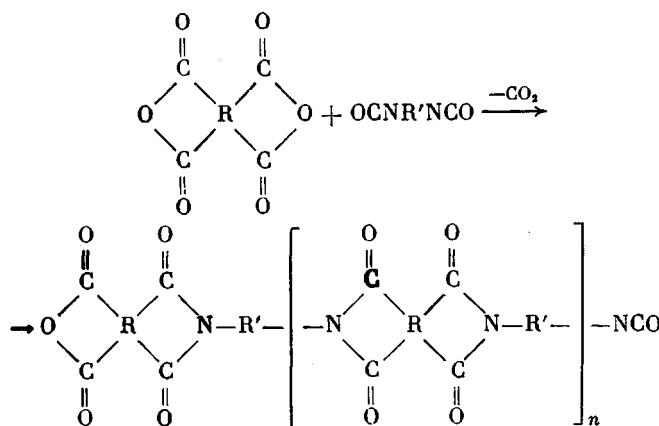
Проведено сопоставление результатов реокинетического и ИК-спектроскопического исследования процесса синтеза олигоимида на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислоты. Увеличение степени превращения во времени описывается кинетическим уравнением второго порядка. Возрастание вязкости реакционной системы определяется как повышением ММ образующегося олигомера, так и изменением релаксационного состояния системы. Предложено обобщенное выражение для роста вязкости реакционной массы.

Важное место в ряду термостойких полимеров занимают ПИ [1]. Материалы на основе ПИ, обладая комплексом уникальных свойств, находят все более широкое применение в различных отраслях техники. Реализация возможностей таких полимеров в готовых изделиях существенным образом зависит от правильного выбора условий их получения. Это вызывает необходимость исследования кинетических закономерностей реакций, приводящих к образованию ПИ. При этом особый интерес представляют сравнительно малоизученные методы синтеза олигоимидов (ОИ) в массе (расплаве) [2–4] в условиях, когда физико-химические явления, сопровождающие собственно химические превращения, могут оказывать существенное влияние на ход процесса.

Преимуществом методов синтеза ОИ в массе является устранение трудоемкой операции удаления высококипящего растворителя при переработке ОИ в готовые изделия или ПИ-материалы. Важность этого процесса заставляет с особым вниманием подойти к анализу его кинетических закономерностей. При этом особый интерес представляет сопоставление результатов, получаемых различными методами, поскольку они могут отражать разные стороны процесса образования ОИ. В этой связи была выполнена настоящая работа, в которой исследование кинетики синтеза ОИ выполнялось двумя методами – реологическим и ИК-спектроскопии. Использование последнего из них позволяет судить о собственно химических превращениях. Реологические превращения, непосредственно характеризующие технологические свойства реакционной массы, вообще, говоря, отражают как собственно рост цепи, так и связанные с этим физико-химические эффекты, в частности фазовые и релаксационные переходы. Конечная цель такого рассмотрения – разработка реокинетической модели процесса, описывающей как основные кинетические, так и физико-химические явления, происходящие при конденсации и образовании ОИ.

Синтез ОИ проводили в изотермических условиях в массе при 170, 180, 190 и 200°. Исходными мономерами служили 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислоты (ДАБТК), взятые в стехиометрическом соотношении. При синтезе применяли промышленные партии МДИ и ДАБТК, имеющие константы, соответствующие литературным данным. Для ускорения процесса в МДИ перед смешением добавляли воду в количестве 0,35% от веса мономеров.

Образование ОИ может быть представлено следующей схемой:



Процесс конденсации вели до 40–50% конверсии функциональных групп и достижения вязкости расплава реакционной массы  $\sim 10^4$  Па·с, когда перемешивание становится затруднительным. В процессе синтеза отбирали пробы для контроля вязкости расплава, содержания изоцианатных групп [NCO]-групп, имидных фрагментов и температуры текучести.

Температуру текучести определяли на пластометре Хепплера при постоянной нагрузке 12,7 МПа и скорости повышения температуры 4 град/мин.

Содержание [NCO]-групп и концентрацию имидных циклов  $I$  контролировали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре, модель А-302 фирмы «Джаско» (Япония). Концентрацию групп NCO и  $I$  рассчитывали по формулам

$$[\text{NCO}] = 0,72 \frac{D_{2270}}{D_{1020}} + 0,625; \quad I = \frac{D_{1375}/D_{1020}}{(D_{1375}/D_{1020})_\infty},$$

где  $D_{2270}$ ,  $D_{1375}$  и  $D_{1020}$  – оптические плотности полос поглощения изоцианатных групп при  $2270\text{ см}^{-1}$ , имидных циклов при  $1375\text{ см}^{-1}$  и паразамещенных ароматических колец при  $1020\text{ см}^{-1}$  (внутренний стандарт). Величина  $(D_{1375}/D_{1020})_\infty$  – предельное значение отношения оптических плотностей указанных выше полос поглощения при 100%-ной имидизации [1, 5].

Образцы для определения [NCO] и  $I$  готовили в виде таблеток с тщательно просушеным бромистым калием.

Как показали результаты ИК-спектроскопического исследования, скорость расходования изоцианатных групп на 10% превышает скорость образования имидных фрагментов при синтезе ОИ. По всей вероятности, этот факт свидетельствует о том, что определенная часть изоцианатных групп может расходоваться на протекание побочных реакций. По этой причине для суждения о кинетике имидизации в качестве основных исходных данных использовали величины концентраций имидных фрагментов  $I$ .

Вязкость  $\eta$  отобранных в процессе синтеза образцов конечного ОИ измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с рабочим узлом конус – плоскость. С целью уменьшения выделения углекислого газа, который может влиять на результаты измерения, вязкость оценивали при  $160^\circ$ .

Взаимодействие ДАБТК с МДИ в присутствии катализатора – весьма сложный многостадийный процесс, протекающий через образование различных промежуточных продуктов [6–8]. Поскольку в настоящей работе не ставилась задача изучения механизма протекающих реакций, при кинетическом моделировании такого процесса использовали феноменологический подход, позволяющий установить основные количественные закономерности образования конечного продукта реакции. На рис. 1 показано изменение во времени средней степени полимеризации  $\bar{N}$  образующегося ОИ, рассчитанной по концентрации имидных фрагментов.

Здесь обращают на себя внимание два факта. Во-первых, очень небольшие значения  $\bar{N}$  ( $\bar{N} < 2$ ), даже на заключительной стадии реакции. Это означает, что в реакционной массе сохраняется большое количество исходных продуктов, а конденсация реально не идет дальше образования продуктов с невысокой степенью полимеризации, в то время как высшие члены ряда практически отсутствуют. Этот факт также наблюдался в прямом эксперименте, где ММР продуктов реакции на различных стадиях изучали методом ГПХ [9]. Во-вторых, полученные зависимости степени

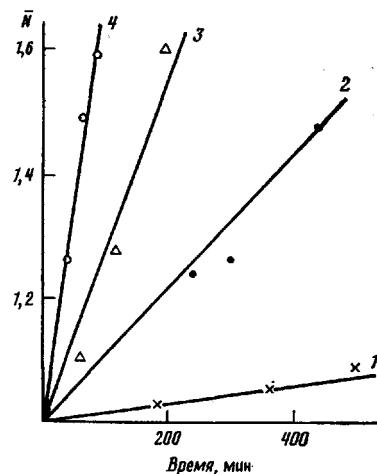


Рис. 1

Рис. 1. Изменение степени полимеризации в процессе образования олигоимида при 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 200° (4)

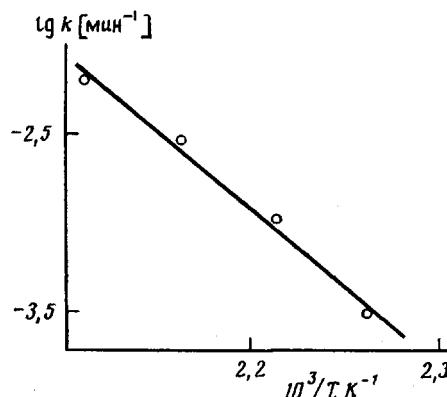


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции  $k$  от температуры

полимеризации от времени линейны, что характерно для кинетического уравнения реакции второго порядка, которое после интегрирования преобразуется в следующую формулу:

$$\bar{N} = 1 + kt, \quad (1)$$

где  $\bar{N}$  – степень полимеризации;  $t$  – время;  $k$  – константа, равная произведению константы скорости реакции на исходную концентрацию  $x_0$  реакционноспособных групп ( $k = kx_0$ ).

На основании полученных данных были определены численные значения константы  $k$ , входящей в формулу (1) при разных температурах. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 2 в аррениусовых координатах. Величина эффективной энергии активации, рассчитанная по этой зависимости, оказалась равной 153 кДж/моль.

Этот результат, видимо, можно трактовать как свидетельство того, что многостадийный процесс образования ОИ в действительности лимитируется некоторой реакцией второго порядка, например взаимодействием продуктов гидролиза дизоцианата с диангидридом или продуктами гидролиза диангидрида с дизоцианатом [7, 8].

В настоящей работе рассчитаны вязкости реакционной системы с использованием соотношений, полученных для поликонденсационных процессов [10] с учетом (что особенно интересно) данных ИК-спектроскопического исследования изучаемого процесса, и сопоставлены результаты такого расчета с прямыми измерениями.

Изменение вязкости реакционной массы при гомогенной поликонденсации описывается следующей формулой [10]:

$$\eta/\eta_0 = (1 + kt)^a, \quad (2)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – текущее и начальное значения вязкости реакционной системы;  $a$  – константа;  $k$  – та же константа скорости, что и в формуле (1).

Однако, как показали расчеты, формула (2) неприемлема для описания кинетики нарастания вязкости при синтезе ОИ при любых разумных значениях  $a$ . Численное значение константы  $k$ , входящее в эту формулу, получено на основании ИК-спектроскопических измерений, поэтому возникшее несоответствие может быть связано с тем, что используемые экспериментальные методы позволяют судить о различных элементах процесса образования ОИ. Регистрируемое с помощью ИК-спектроскопии изменение концентрации функциональных групп (имидных фрагментов) отражает чисто химический аспект реакции, тогда как макроскопические

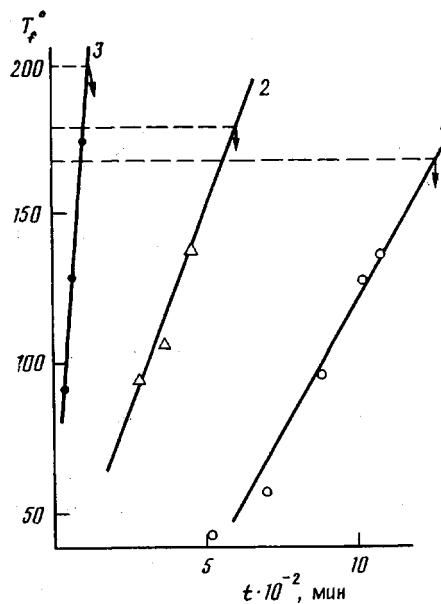


Рис. 3

Рис. 3. Изменение температуры текучести реакционной системы в процессе образования ОИ при 170 (1), 180 (2), 200° (3). Штриховые линии соответствуют температуре проведения процесса. Стрелки указывают значение  $t^*$

Рис. 4. Зависимость  $\lg \eta / \eta_0$  от  $\lg \frac{1+kt}{1-t/t^*}$ . Точки соответствуют температурам 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 200° (4). Тангенс угла наклона прямой равен 3,4

Рис. 5. Экспериментальное (точки) и расчетное по формуле (4) (сплошные линии) изменение вязкости во времени при температурах проведения процесса 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 200° (4)

свойства реакционной системы, характеризуемые ее вязкостью, во многом определяются физико-химическими явлениями, сопровождающими процесс химического превращения функциональных групп. Повышение степени превращения приводит к закономерному увеличению температуры текучести вплоть до значения температуры проведения процесса (рис. 3). Пересечение горизонтальных прямых линий, отвечающих температуре проведения реакции, с зависимостью  $T_f(t)$  позволяет определить значения моментов времени  $t^*$ , в которые реакционная масса теряет текучесть. Уменьшение подвижности молекул олигомера при приближении к температуре потери текучести  $T_f$  в свою очередь вызывает увеличение вязкости, причем при  $T \rightarrow T_f, \eta \rightarrow \infty$ .

Поэтому по смыслу явления, хотя процесс проводится при постоянной температуре, это не обеспечивает эквивалентного состояния материала из-за изменения степени удаленности от температуры перехода. Интересно напомнить, что аналогичная ситуация наблюдается при рассмотрении изотермической зависимости вязкости низкомолекулярных продуктов гомологического ряда от ММ. В этом случае вязкость последовательных членов ряда при одной и той же температуре не может быть однозначно связана с ММ, так как необходимо еще учесть и изменение плотности расплава.

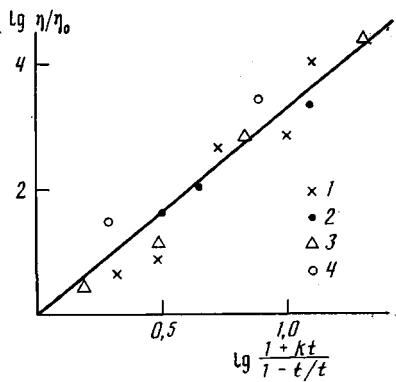


Рис. 4

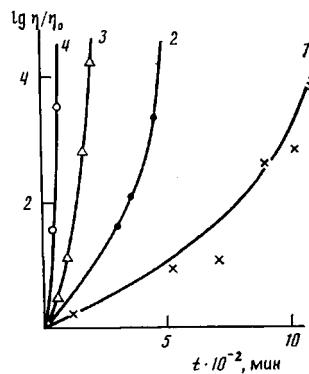


Рис. 5

Здесь возникает в сущности подобная задача приведения значений вязкости, полученных на различных стадиях имидизации (т. е. в различные моменты времени) к соответственным состояниям. Поскольку в нашем случае имеется характерная точка  $T_i$ , в которой  $\eta \rightarrow \infty$ , подобную поправку  $f$  удобно ввести в рамках скейлинговых соотношений как это было сделано, например, в работе [11] при рассмотрении роста вязкости при приближении к гель-точке, когда также  $\eta \rightarrow \infty$ . Тогда можно записать

$$f = \left( 1 - \frac{t}{t^*} \right)^b, \quad (3)$$

где  $t^*$  — время, при котором температура текучести реакционной системы становится равной температуре проведения процесса, а  $b$  — некоторая константа, вообще говоря, заранее неизвестная.

Тогда изменение вязкости  $\eta(t)$  можно представить обычным для поликонденсационных реакций реокинетическим соотношением (2), но с поправкой, представляющей множителем  $f$  по формуле (3). Тогда можно записать следующее обобщенное выражение, учитывающее вклад в вязкость различных факторов:

$$\eta/\eta_0 = \left( \frac{1+kt}{1-t/t^*} \right)^a \quad (4)$$

Здесь для уменьшения количества «свободных» констант принято допущение о том, что  $a=b$ . Вообще говоря, оно ничем не обосновано и может быть подтверждено, либо опровергнуто конкретными экспериментальными данными. В этом смысле формулу (4) следует рассматривать как полуэмпирическую.

Небезынтересно, что выражение такой же структуры, как формула (3), использовали для описания концентрационной зависимости вязкости полимерных растворов в окрестности точки фазового перехода [12]. Тогда можно предположить, что знаменатель формулы (4) описывает изменение вязкости реакционного раствора по ходу образования продуктов реакции (концентрация которых в общем случае пропорциональна времени), а числитель описывает повышение средней ММ, причем последняя главным образом определяется образованием олигомеров с более высокой ММ ( $\bar{N} > 2$ ), суммарная концентрация которых в момент потери текучести может достигать 50 вес. % [9].

Анаморфоза экспериментальных данных в координатах формулы (4) приведена на рис. 4. Как видно, значения вязкости реакционной системы, полученные при различных температурах проведения процесса, могут быть представлены единой прямой. Это свидетельствует о том, что формула (4) для исследуемого случая действительно описывает кинетику нарастания вязкости в процессе образования ОИ. При этом величина показателя  $a$  оказалась не зависящей от температуры и равной 3,4.

Равенство найденного значения константы  $a$  известному «универсальному» значению показателя степени в формуле для зависимости вязкости BMC от их MM, на наш взгляд, носит случайный характер, учитывая, что в изучаемом процессе величины  $\bar{N}$  очень невелики.

Сопоставление экспериментальных и расчетных (по формуле (4)) зависимостей  $\eta(t)$ , проведенное на рис. 5, показывает их практически полное совпадение на всем протяжении процесса вплоть до потери текучести реакционной системы. Формула (4) позволяет провести сравнительную оценку вклада различных факторов, определяющих вязкость реакционной массы, поскольку числитель в ней характеризует повышение вязкости, обусловленное увеличением длины реагирующих молекул (т. е. степени полимеризации), а знаменатель — снижение молекулярной подвижности при приближении к температуре потери текучести. Сопоставимый вклад таких параметров наблюдается только на начальных этапах реакции, а затем основное увеличение вязкости происходит из-за снижения молекулярной подвижности, поскольку, вообще говоря, рост MM, как уже говорилось, невелик. Относительное значение фактора, связанного с приближением к  $T_i$ , непрерывно увеличивается по ходу процесса. Например,

после семи часов протекания реакции при 180° величина, рассчитанная по формуле (2), составляет лишь 20% от экспериментально наблюдаемого или вычисленного по формуле (4) значения вязкости реакционной системы.

Полученные результаты показывают, что в одном случае прогнозирование изменений свойств реакционных систем на основании изучения только кинетических параметров, например изменения концентрации функциональных групп или определения константы скорости реакции на основании ИК-спектроскопических измерений, может приводить к очень неполным или даже некорректным выводам относительно физико-химических свойств материала, поскольку определяющее влияние на характеристики реакционной массы часто оказывают вторичные по отношению к химической реакции явления, например фазовые или релаксационные переходы. Действительно, как было показано, вязкость реакционной системы в процессе образования ОИ в массе при взаимодействии ДАБТК с МДИ определяется как собственно ростом цепи, так и вызванным этим снижением молекулярной подвижности из-за приближения к температуре текучести.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 308 с.
2. Frey H. E. Pat. 3300420. USA. 1967 // РЖХим. 1968. 21C57П.
3. Kus S. T., Koenig F. W. Pat. 3479305. USA. 1969 // РЖХим. 1970. 24C514П.
4. Roser R. W. Pat. 3772216. USA. 1973 // РЖХим. 1974. 22C576П.
5. Адрюса Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. С. 40.
6. Farrisey W., Rose J., Carleton P. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. № 14. Р. 1093.
7. Carleton P., Farrisey W., Rose J. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. № 16. Р. 2983.
8. Alvino W., Edelman L. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. № 19. Р. 2961.
9. Тейшев А. Е., Карапян О. М., Андрианова З. С., Черкасов М. В., Агапов О. А., Гурьяннова В. В., Павлов А. В., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3.
10. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985.
11. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J. P. // Pure Appl. Phys. 1981. V. 53. Р. 1489.
12. Matheson R. R. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. Р. 643.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
12.IX 1986

#### RHEOKINETIC AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF OLIGOIMIDE FORMATION

Kulichikhin S. G., Mikhulin S. V., Kotov Yu. I., Kozhina V. A.,  
Shelonina I. M., Kachevskii O. V., Cherkasov M. V., Agapov O. A.,  
Vasil'ev V. V., Malkin A. Ya., Matvelashvili G. S.

#### Summary

The results of rheokinetic and IR-spectroscopic studies of synthesis of oligoimide from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride are compared. An increase of the imidization degree with time is described by the second-order equation. Enhancing of reaction system viscosity is a result both of increase of MM of the formed oligoimide and change of the relaxational state of the system. The generalized equation for viscosity change is proposed.