

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 8

1978

УДК 541.(64+24):542.954

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б.

Рассмотрено влияние условий проведения процесса (интенсивности перемешивания реакционной среды, агрегатного состояния и скорости дозирования дихлорангидрида, начальной температуры раствора диамина и концентрации мономеров) на молекулярную массу ароматических полиамидов при синтезе их в растворе в амидных растворителях. На основании полученных результатов сделаны выводы о возможности уменьшения влияния побочных реакций за счет изменения условий проведения синтеза.

При синтезе ароматических полиамидов путем взаимодействия диаминов с дигалогенангидридами кислот в растворе в амидных или в амидно-солевых растворителях протекают два типа реакций, определяющих величину молекулярной массы образующегося полимера: основная — реакция поликонденсации и побочные реакции, из которых наиболее существенна реакция дигалогенангидрида с растворителем [1, 2]. Для получения полимера с высокой ММ предложены различные пути уменьшения относительной доли побочных реакций. Так, в работе [2] показана возможность достижения этого за счет использования менее активных по отношению к дигалогенангидриду амидных растворителей; в работе [3] предлагается применять дифторангидриды вместо высокореакционноспособных дихлорангидридов. С этой же целью не рекомендуется предварительное растворение дигалогенангидрида в амидном растворителе (см., например, работу [4]).

Существенных результатов, по нашему мнению, можно достичь и путем рационального выбора условий проведения процесса и особенно его начальной стадии (стадии смешения мономеров), поскольку по кинетическим оценкам, приведенным в работе [2], отношение констант скоростей основной и побочных реакций при поликонденсации дихлорагидрадов с ароматическими диаминами в растворе ДМАА (одном из наиболее широкоприменимых амидных растворителей) не препятствует получению полимера со степенью поликонденсации 200 и более.

В настоящей работе рассмотрено влияние условий проведения стадии смешения мономеров на ММ поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), получаемого из дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) и *n*-фенилендиамина (ФДА) в растворе в ДМАА, содержащем LiCl. Для подтверждения отдельных закономерностей этого процесса был параллельно проведен ряд исследований на примере синтеза полиамида из 4,4'-диамино-дифенилсульфона (ДДФС) и ХАТК и реакции ацилирования анилина ХАТК.

Влияние побочных реакций на величину ММ полимера будет определяться только кинетическими факторами, если основная и побочные реакции протекают одновременно и параллельно друг другу. Для выполнения этого условия необходимо быстрое равномерное распределение вводимого

дихлорангидрида по всему объему реакционной среды, поскольку в зонах повышенной концентрации дихлорангидрида реакция его с растворителем пройдет на большую глубину, что вызывает дополнительное понижение ММ полимера.

Время достижения равномерного распределения компонентов по объему системы (время гомогенизации) τ определяется физическими свойствами перемешиваемой среды, а также геометрическими характеристиками используемых аппарата, мешалки и скоростью вращения последней [5].

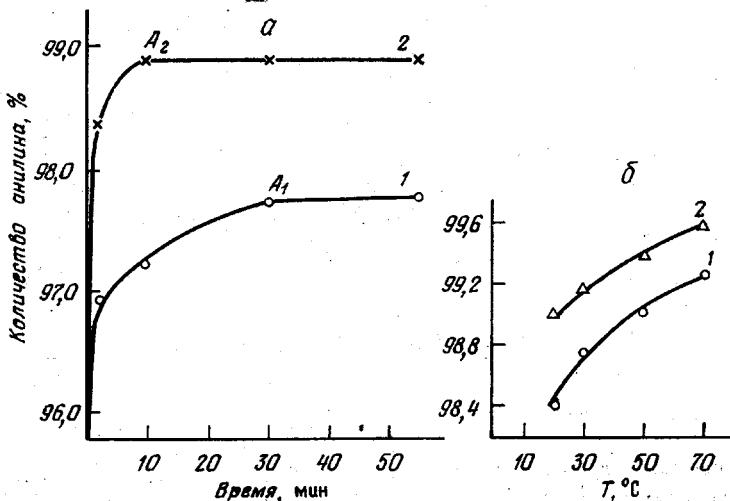


Рис. 1. Зависимость количества анилина, вступившего в реакцию с ХАТК, от времени (a) и от начальной температуры синтеза (б) при скорости вращения мешалки 300 (1) и 3000 об/мин (2)

При смешении одних и тех же компонентов в одном аппарате время гомогенизации можно рассматривать лишь как функцию числа оборотов мешалки, т. е. т. обратно пропорционально скорости ее вращения [5], что и было принято в настоящей работе.

На рис. 1, a показано влияние интенсивности перемешивания реакционной среды на глубину протекания основной реакции при ацилировании анилина ХАТК в растворе в ДМАА и время гомогенизации* реакционной среды. Из полученных результатов видно, что при более интенсивном перемешивании время гомогенизации уменьшается, а количество прореагировавшего ХАТК с анилином (основная реакция) возрастает, при этом доля побочных реакций уменьшается. С повышением интенсивности перемешивания реакционной среды должны возрастать и ММ получаемых в данном растворителе ароматических полиамидов, что и подтверждают результаты, приведенные на рис. 2, a и б.

Побочные реакции обусловлены взаимодействием дихлорангидрида с растворителем, поэтому большое влияние на глубину их протекания должна оказывать скорость дозирования дихлорангидрида в раствор диамина в амидном растворителе. На рис. 2, в и г представлена зависимость $\eta_{\text{ж}}$ полииамидов от скорости дозирования ХАТК при различной интенсивности перемешивания реакционной среды. Как видно, она имеет экстремальный характер, причем с увеличением интенсивности перемешивания уменьшается необходимое время загрузки ХАТК и несколько повышается вязкость получаемого полимера. Экстремальный характер указанной зависимости обусловлен следующими причинами. При высокой скорости дози-

* Поскольку скорость ацилирования анилина хлорангидридами кислот в растворе в ДМАА очень высока ($k=1,04 \text{ моль}\cdot\text{сек}$, по данным [6]), точки A_1 и A_2 на рис. 1 можно считать временем достижения гомогенизации.

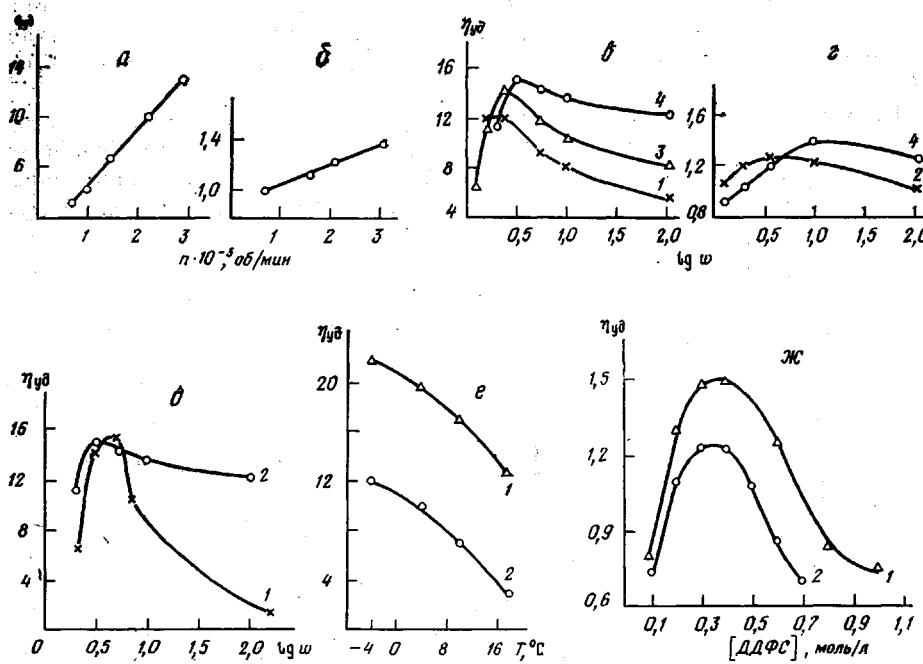


Рис. 2. Зависимость η_{ud} от числа оборотов мешалки n (а, б), скорости дозирования ХАТК w (с, д, е), начальной температуры синтеза T (с, д, е) и концентрации мономеров (ж) при получении ПФТА (а, б, д, е) и полиамида из ДДФА и ХАТК (б, г, ж)

а, б: $T=18^\circ$, $w=120$ об/мин., продолжительность перемешивания после окончания загрузки ХАТК 2 мин.; с, д — $T=18^\circ$, $n=500$ (1), 750 (2), 1500 (3) и 3000 об/мин. (4); б: $n=3000$ об/мин.; 1 — расплав ХАТК, 2 — твердый ХАТК; е, ж: $n=3000$ (1) и 750 об/мин. (2), $w=120$ об/мин. (е)

рования ХАТК не достигается необходимая степень гомогенизации реакционной среды, вследствие чего большая часть ХАТК расходуется на побочную реакцию. Замедление скорости дозирования ХАТК ведет к более равномерному его распределению, что и способствует росту ММ полимера. Однако дальнейшее понижение скорости дозирования ХАТК может привести к резкому увеличению времени гомогенизации, поскольку с образованием полимера существенно возрастает вязкость, реакционной среды, значение которой зависит от типа получаемого полимера. Так, у полиамида из ДДФА и ХАТК падение η_{ud} с уменьшением скорости дозирования ХАТК происходит медленнее, чем ПФТА, имеющего, как это было установлено, более резко выраженную зависимость вязкости реакционной среды от ММ полимера.

Большое влияние на условия дозирования и перемешивание реакционной среды оказывает агрегатное состояние вводимого ХАТК. Как показывают полученные результаты (рис. 2, б) при введении ХАТК в виде расплава высокомолекулярный полимер образуется в более узком интервале скоростей дозирования ХАТК, чем при введении его в твердом виде. Это обусловлено тем, что необходимая равномерность распределения ХАТК по объему реакционной среды в случае дозирования его в твердом виде достигается легче, благодаря постепенному переходу в растворенное состояние. Поэтому при высоких скоростях дозирования твердого ХАТК получается более высокомолекулярный полимер, чем при использовании расплава. Более резкий спад ММ полимера при медленном введении расплава ХАТК связан с увеличением скорости образования полимера, а следовательно, и нарастания вязкости реакционной среды, что препятствует равномерному распределению последних порций расплава ХАТК по объему. Таким образом, использование ХАТК в виде расплава требует либо более тщательного выбора скоростей его дозирования, либо более интен-

сивного перемешивания реакционной среды, что может расширить диапазон оптимальных скоростей дозирования расплава.

На рис. 2, *е* показано влияние начальной температуры синтеза (температуры раствора диамина, в который дозируют ХАТК) на η_{ud} ПФТА, получаемого при различных оборотах мешалки реактора, а на рис. 1, *б* — на количество прореагированного анилина при его ацилировании ХАТК. Из рис. 1, *б* видно, что с повышением начальной температуры возрастает и количество прореагированного анилина, причем при большей интенсивности перемешивания этот рост более заметен. Однако повышение начальной температуры ведет к понижению ММ полимера (рис. 2, *е*). Сравнивая эти результаты, можно сделать вывод о том, что основной причиной изменения ММ полимера с ростом начальной температуры синтеза является быстрое нарастание вязкости реакционной среды (вследствие увеличения скорости реакции поликонденсации), что препятствует равномерному распределению ХАТК по объему. В результате этого побочные реакции протекают на большую глубину, так как скорость их с повышением температуры тоже увеличивается. Повышение температуры не приводит к существенному ускорению процессов распределения компонентов, поскольку химические реакции ускоряются в большей степени, чем диффузионные процессы.

Применение интенсивного перемешивания реакционной среды способствует и повышению концентрации полимера в ней при сохранении необходимой величины ММ (рис. 2, *ж*), что очень важно для практических целей.

Таким образом, условия проведения начальной стадии процесса получения ароматических полiamидов в растворе в амидных или амидно-солевых растворителях в значительной степени определяют как величину молекулярной массы полимера, так и расход растворителя на его получение.

Полученные результаты и выводы настоящей работы можно распространить и на другие процессы поликонденсации, сопровождающиеся побочными реакциями между растворителем и одним из мономеров.

Исходные вещества ХАТК (по ТУ 6-01-834-73), *n*-ФДА (реактив квалификации ч.), ДДФС (по ТУ 6-02-27-9-77) и LiCl (безводный) использовали без дополнительной очистки. Диметилacetамид — реагент квалификации х.ч. высушивали цеолитами типа NaA до влажности 0,04—0,05 %. Амидно-солевой растворитель DMAA + +LiCl готовили, как описано в [7].

Синтез полимера проводили путем введения ХАТК в перемешиваемый раствор диамина. При получении полiamида из ДДФС и ХАТК использовали растворитель DMAA, при получении ПФТА — DMAA + LiCl. Количество LiCl в растворителе 1,2 моля на моль растворенного диамина. Синтез полимера проводили в реакторе объемом 500 мл, представляющем собой вертикальный аппарат диаметром 80 и высотой 110 мм. Реактор снабжен турбинной мешалкой закрытого типа (диаметр 38 мм) и направляющим аппаратом с рубашкой. Число оборотов мешалки контролировалось тахометром. Твердый ХАТК загружали в виде частиц диаметром ~1 мм, расплав имел температуру 95°.

Ацилирование анилина ХАТК проводили так же, как синтез полимера. Количество невступившего в реакцию анилина определяли методом бромометрии.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6 X 1977

Литература

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
2. H. Herlinger, H.-P. Hoerner, F. D. Druschke, W. Denneler, F. Haiber, J. Appl. Polymer Symp., 21, 201, 1973.
3. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., A11, 2141, 1969.
4. Е. С. Кронгауз, А. И. Супрук, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., A9, 1369, 1967.
5. З. Штербаческ, П. Таук, Перемешивание в химической промышленности, Госхимиздат, 1963, стр. 46.
6. Л. В. Курицын, Докторская диссертация, Иваново, ИХТИ, 1975.
7. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.

**INFLUENCE OF THE CONDITIONS FOR CONDUCTING A PROCESS
ON THE MOLECULAR MASS OF AROMATIC POLYAMIDES
DURING THEIR SYNTHESIS IN AMIDE SOLVENTS**

Ivanov V. M., Savinov V. M., Sokolov L. B.

Summary

The influence has been considered of the conditions under which a process may be carried out on the molecular mass of aromatic polyamides during their synthesis in the solution of amide solvents. These are the intensity of mixing of a reactive medium, the state of aggregation and feed rate of dichloride and the initial temperature of diamine solution and the concentration of monomers. On the basis of the results obtained a conclusion could be made that the influence of side reactions may be possibly decreased by varying the conditions under which the synthesis is carried out.