

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 12

УДК 541.64:542.954

## ТОНКОСЛОЙНАЯ МЕЖФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОНОМЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

*Соколов Л. Е., Игонин В. Б.*

Исследованы закономерности поликонденсации в системе водный раствор алифатических диаминов – аэрозоли дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот. Показано, что процесс протекает в тонких слоях последних на границе раздела воздух – раствор амина (тонкослойная межфазная поликонденсация) с образованием высокомолекулярных полиамидов с высоким выходом (до 96%). Установлено, что некоторые закономерности тонкослойной межфазной поликонденсации (например, температурная зависимость логарифмической вязкости полимера) существенно иные, чем закономерности обычной межфазной поликонденсации.

В работе [1] был предложен новый метод проведения межфазной поликонденсации – осуществление процесса в тонких слоях реагентов (тонкослойная поликонденсация). Было показано, что ряд закономерностей такого способа поликонденсации существенно отличается от закономерностей традиционной межфазной поликонденсации (в каплях, с перемешиванием), а образующийся полимер имеет более высокие значения молекулярной массы и выхода.

В работе [1] тонкие слои дихлорангидридов (ДХА) получали в статических условиях, используя явление растекания капель жидкости по поверхности раздела воздух – вода. Такая методика проведения тонкослойной межфазной поликонденсации громоздка, непрактична и непригодна как для практического использования указанного метода, так и для исследования многих его закономерностей.

В настоящей работе изучены закономерности свободного от этих недостатков динамического варианта (в потоке) тонкослойной межфазной поликонденсации, осуществляемого с применением одного из реагентов – дихлорангидрида карбоновой кислоты – в виде аэрозоля [2, 3].

Работа выполнена на примере синтеза полигексаметиленизофталамида (ПГМИА) и полигексаметилентерефтalamida (ПГМТА).

Динамический режим тонкослойной межфазной поликонденсации можно осуществить, обеспечив растекание капель одного из мономеров по поверхности проточной газожидкостной системы (барботаж, пенный режим). Это можно достигнуть вводя мелкие капли одного из мономеров (ДХА) в поток газа (воздуха), барботируемого через водный раствор второго мономера (диамина); при этом тонкий слой ДХА образуется на поверхности воздушного пузыря за счет растекания капель по поверхности последнего.

Наиболее удобно капли ДХА вводить в систему вместе с воздухом, т. е. в виде аэрозоля. В этом случае поток воздуха, необходимый для создания поверхности раздела фаз (воздух – раствор диамина), по которой растекается дихлорангидрид, одновременно используется для получения мелких капель дихлорангидрида. Мелкие капли растекаются быстрее и образуют наиболее тонкие слои [4] на поверхности раствор амина – воздух.

Стадии такого варианта тонкослойной межфазной поликонденсации изображены на рис. 1. Такая схема эксперимента была использована в настоящей работе. Более подробно она описана в экспериментальной части.

**Влияние основных факторов.** Была установлена незначительная зависимость логарифмической вязкости и выхода полиамидов от концентрации мономеров (выход определяли из расчета на дихлорангидрид).

Результаты опытов, приведенные на рис. 2, показывают, что в исследуемом процессе имеется возможность получать высокомолекулярный

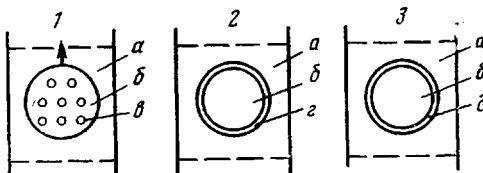


Рис. 1. Принципиальная схема стадий тонкослойной межфазной поликонденсации с применением аэрозолей ДХА:

1 — аэрозоль ДХА в растворе диамина; 2 — система после растекания ДХА; 3 — конечное состояние системы (стадии 1 и 2 визуально не наблюдаются);  
а — водный раствор диамина, б — пузырек воздуха (газа), в — капли ДХА, д — тонкий слой ДХА, д — тонкая пленка полимера

полимер с высоким выходом в широком интервале концентраций диамина в водном растворе, и, что особенно важно с точки зрения практического применения, при высоких концентрациях. Отмечено некоторое увеличение выхода и логарифмической вязкости ПГМИА в области концентраций 0,1–0,2 моль/л.

Однако в изучаемом процессе обращает на себя внимание особое поведение некоторых диаминов (например, пиперазина) (рис. 2, б, кривая 3): в этом случае замечено более резкое (по сравнению с гексаметилендиамином ГМДА) влияние концентрации диамина в водном растворе на молекулярную массу образующегося полиамида. Аномальное поведение пиперазина связано, по-видимому, с его аномальными свойствами по сравнению с другими исследованными диаминами и, в частности, с его малой поверхностной активностью.

При изменении концентрации частиц дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в аэрозоле (рис. 2, в, г) некоторое увеличение молекулярной массы и выхода полимера наблюдается при концентрации частиц дихлорангидрида в аэрозоле —  $(0,3\text{--}0,7) \cdot 10^{-4}$  моль/л газа. При увеличении концентрации до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л удельная вязкость и выход полимера монотонно убывают.

Аналогичные зависимости получены при синтезе других полиамидов: полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида.

При одновременном изменении концентраций как диамина в водной фазе, так и дихлорангидрида в аэрозоле вышеуказанные закономерности сохраняются: высокомолекулярный полиамид с удовлетворительным выходом получили при сравнительно больших концентрациях мономеров (до 1 моль/л). Следует отметить, что максимуму молекулярной массы соответствует неэквимольное соотношение мономеров (рис. 3, а).

Температура синтеза (водного раствора диамина) оказывает сильное влияние на молекулярную массу и выход получаемых полимеров.

Результаты экспериментов, приведенные на рис. 2, д, е, показывают, что наблюдается резкое увеличение логарифмической вязкости и выхода получаемых полиамидов при увеличении температуры синтеза; при увеличении температуры синтеза от 20 до 98° логарифмическая вязкость ПГМИА увеличивается от 0,3 до 1,35 дж/г, а логарифмическая вязкость ПГМТА от 0,5 до 1,0 мл/г. В случае синтеза ПГМИА влияние температуры заметнее, чем в случае ПГМТА.

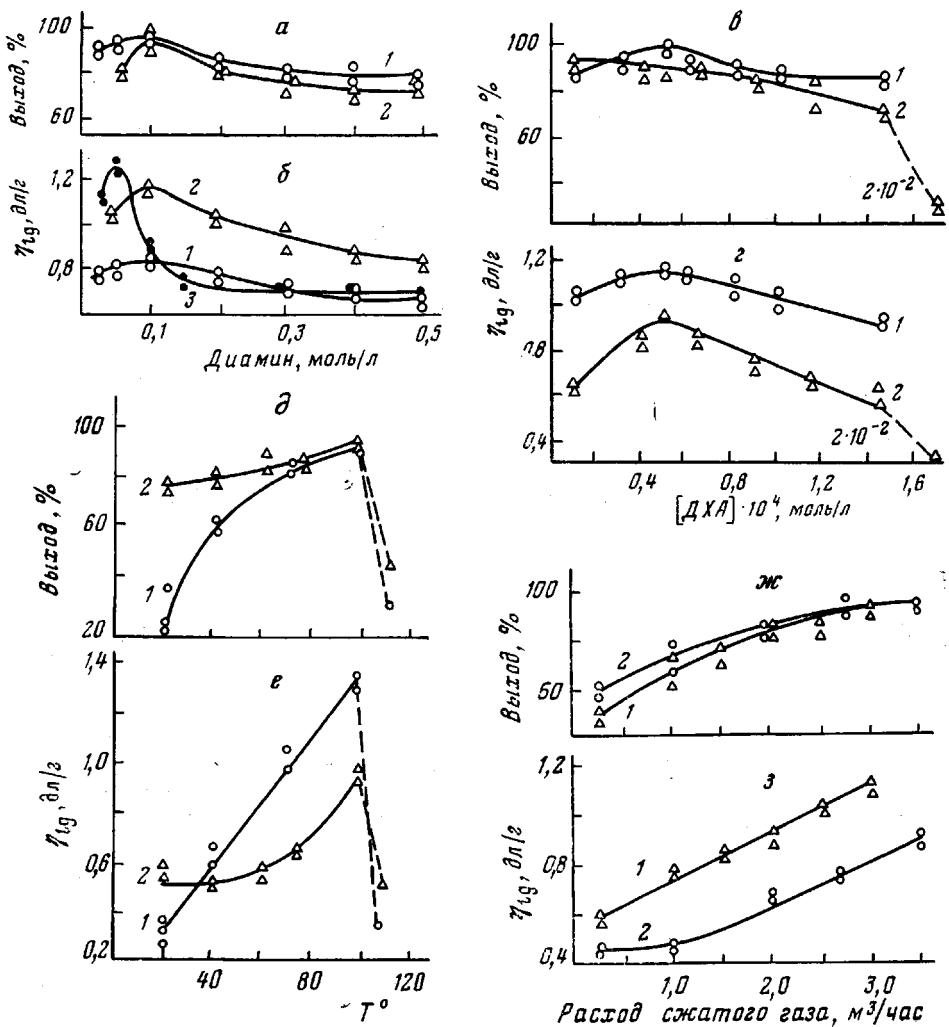


Рис. 2. Зависимость выхода (а, д, ж) логарифмической вязкости (б, е, з) ПГМТА (1), ПГМИА (2) и полипирапазинизофталамида (3) от концентрации диамина в водной фазе (а, б), от концентрации ДХА в аэрозоле (е, з), от температуры синтеза (д, е) и от расхода сжатого воздуха в форсунке (ж, з)

В данном случае такая температурная зависимость связана с тонкослойным характером процесса: с увеличением температуры толщина слоя дихлорангидрида уменьшается [1], при этом тонкослойный характер процесса проявляется наиболее ярко.

Кроме того, указанная температурная зависимость может быть частично обусловлена увеличением набухаемости полимера в водной среде: при синтезе более набухший полимер остается в «подвижном» состоянии в течение более продолжительного времени, достаточного для достижения высокой молекулярной массы. Это предположение подтверждается ниже приведенными данными.

Температура воды, °С	20	40	70	95
Водопоглощение ПГМТА, %	15	25	32	37

Следует отметить, что температурная зависимость выхода и молекулярной массы полимера при тонкослойной межфазной поликонденсации аналогична такой же зависимости в системах жидкость — газ [5].

Нами была получена зависимость выхода и логарифмической вязкости полиамидов от расхода газа (воздуха). Из рис. 2, ж, з можно видеть, что

с увеличением расхода воздуха увеличиваются выход и молекулярная масса полученного полимера. В связи с тем что с увеличением расхода воздуха уменьшается размер генерируемых при этом аэрозольных частиц (рис. 4) дихлорангидрида, можно сделать вывод о влиянии на процесс поликонденсации дисперсности аэрозольных частиц дихлорангидрида дикарбоновой кислоты.

Таким образом, для увеличения логарифмической вязкости и выхода получаемых полиамидов в аэрозольном процессе необходимо применять мономерные аэрозоли минимальных размеров.

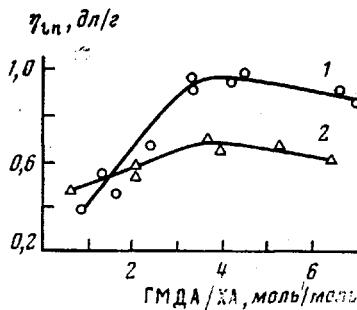


Рис. 3. Зависимость  $\eta_{sp}$  – ПГМИА (1) и ПГМТА (2) от соотношения исходных мономеров

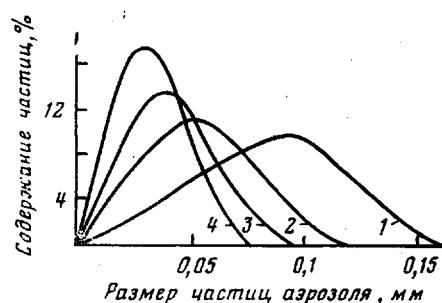


Рис. 4. Дисперсность аэрозольных частиц ХАИК при расходе сжатого воздуха в форсунке,  $\text{м}^3/\text{час}$ : 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0, 4 – 3,0

**Доказательства тонкослойного характера процесса.** Наиболее четко тонкослойный характер поликонденсации с использованием аэрозоля ДХА виден из сравнения различных разновидностей межфазной поликонденсации. В табл. 1 представлены экспериментальные данные динамического тонкослойного и межфазного, а также тонкослойного синтеза в статике [1], проведенных в одинаковых условиях, в том числе и в одинаковых растворителях.

Полимер ПГМИА, полученный в статических условиях с растеканием капли дихлорангидрида изофтальевой кислоты (ХАИК) по поверхности водного раствора ГМДА, имеет высокий выход и высокую логарифмическую вязкость. Выход и логарифмическая вязкость ПГМИА увеличиваются с увеличением температуры синтеза. Тонкослойный характер процесса при этом отмечается визуально.

Аналогичные показатели имеет и динамический тонкослойный процесс с использованием аэрозоля дихлорангидрида. Как видно из табл. 1, показатели этого процесса не совпадают с таковыми для обычной межфазной поликонденсации в каплях (в аппарате с перемешиванием).

Тонкослойный характер процесса подтверждается также особенностями его закономерностей: кривые ряда зависимостей логарифмической вязкости и выхода от различных параметров синтеза имеют более пологий характер, чем в межфазном процессе с перемешиванием. Это особенно заметно при изучении концентрационных зависимостей. Обусловлено это тем, что при различных изменениях (например, концентрации частиц дихлорангидрида в аэрозоле, соотношения количеств мономеров и др.) концентрация дихлорангидрида в месте контакта с диамином остается постоянной (100%).

Как известно [6], в межфазном процессе наиболее резкие изменения логарифмической вязкости и выхода происходят при изменении концентраций или соотношений мономеров. В отношении другого мономера – диамина, который находится в водной фазе, было выяснено [7], что он адсорбируется на межфазной поверхности и тем самым оказывает влияние на процесс поликонденсации. И действительно, с изменением концентрации диамина в воде при синтезе логарифмическая вязкость и выход не

Таблица 1

## Сравнение разновидностей поликонденсационных гетерофазных процессов

Показатель	Обычная межфазная поликонденсация (в каплях) [1]		Динамическая тонкослойная поликонденсация (с аэрозолем ДХА)		Статическая тонкослойная поликонденсация [1]	
	50°	85°	50°	85°	50°	85°
$\eta_{ig}$ , дЛ/г Выход, %	0,46 33	0,24 33	0,7 84	1,12 90	0,68 75	1,02 83

Таблица 2

## Основные свойства полиамидов, полученных гетерофазным способом с применением мономерных аэрозолей

Диамин	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	$\eta_{ig}$ , дЛ/г	Выход, %	$T$ размягч., °C
Этилендиамин	Изофталевой	1,00	82	220
Тетраметилендиамин	Терефталевой	0,94	81	415
Гексаметилендиамин	Глутаровой	1,00	80	—
»	Адипиновой	1,28	78	—
»	Себациновой	0,73	74	—
»	Изофталевой	1,38	97	185
»	Терефталевой	1,12	94	260
»	Дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой	0,81	92	300
Пиперазин	Изофталевой	1,83	70	245
»	Терефталевой	0,98	68	305
2,2,4-триметилгексаметилендиамин	Изофталевой	0,67	82	—
»	Терефталевой	0,52	78	—

изменяются, как только концентрация диамина увеличивается до такой степени, когда не наблюдается изменения адсорбции его на поверхность с изменением концентрации.

В изучаемом процессе при повышении концентраций мономеров выше определенного значения соотношения их в месте контакта остаются постоянными и обусловливаются растеканием по поверхности раздела одного мономера (дихлорангидрида дикарбоновой кислоты) и адсорбцией на межфазную поверхность другого мономера (диамина).

Тонкослойный характер процесса подтверждается также расчетами толщины пленки дихлорангидрида на поверхности воды: при концентрации последнего  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л воздуха она при температуре 85° составляет 500–700 Å, что хорошо совпадает с данными, полученными из прямых измерений толщины пленки ДХА в статических условиях (около 600 Å).

Изложенные в настоящей статье основные закономерности тонкослойной поликонденсации в динамическом режиме с использованием мономерных аэрозолей показали, что этот метод является достаточно универсальным: этим методом получены различные полиамиды (табл. 2).

Метод высокопроизводителен: нами в лабораторных условиях осуществлен синтез в непрерывном режиме с производительностью 0,5 кг полимера в час на реакторе объемом 0,8 л (около 3,5 т/год).

Важной особенностью метода является отсутствие органического растворителя, что исключает стадии его регенерации.

Синтез полиамидов проводили следующим образом: водный раствор диамина непрерывно подавали в вертикальный реакционный аппарат. В нижней части аппарата установлена эжекционная форсунка, посредством которой подавали в аппарат аэрозоль дихлорангидрида. Расплав дихлорангидрида засасывался в форсунку из стеклянного тарированного мерника. Газ (или воздух), при помощи которого генерировали аэрозоль, в водном растворе диамина образовывал газовые полости или

шузыри. Аэрозоль дихлорангидрида, находящийся внутри этих полостей, реагировал с диамином с получением полимера. Маточный раствор с полимером непрерывно отводили из отверстия в верхней части аппарата. Полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили. Логарифмическую вязкость полиамидов вычисляли по удельной вязкости 0,5%-ных растворов полиамидов в концентрированной серной кислоте.

Используемые мономеры. Диамины — этилендиамин, тетраметилендиамин, гексаметилендиамин, пиперазин, 2,2,4-триметилгексаметилендиамин — реактивные, применяли без дополнительной очистки.

Дихлорангидриды дикарбоновых кислот — изофталевой, терефталевой, дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой, себациновой, адипиновой, глутаревой — реактивные, применяли без дополнительной очистки.

Авторы благодарят В. З. Никонова за руководство экспериментальной частью работы, а также Н. Р. Ребизову за выполнение ряда измерений.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
1 X 1979

#### Литература

1. *Л. Б. Соколов, В. Б. Игонин*, Докл. АН СССР, 245, 860, 1979.
2. *В. З. Никонов, В. Б. Игонин, Л. Б. Соколов*; Авт. свид. 448734, 1972; Бюлл. изобретений, № 40, 1974.
3. *В. Б. Игонин, В. З. Никонов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. А. Никифоров*, Авт. свид. 632765, 1976; Бюлл. изобретений, № 42, 1978.
4. *В. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов*, Физико-химические основы смачивания и растекания, «Химия», 1976.
5. *Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Л. И. Тугова*, Высокомолек. соед., 4, 1817, 1962.
6. *Л. Б. Соколов*, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
7. *В. Б. Игонин, В. З. Никонов, Л. Б. Соколов*, Ж. физ. химии, 9, 2341, 1978.

#### THE THIN-LAYER INTERPHASE POLYCONDENSATION WITH MONOMERIC AEROSOLS

*Sokolov L. B., Igonin V. B.*

#### Summary

The regularities of the polycondensation in the system: an aqueous solution of aliphatic diamines/aerosols of iso- and terephthaloyl chlorides have been studied. It has been shown that the reaction proceeds in thin layers of aerosols on the boundary air/amine solution (the thin-layer interphase polycondensation) with the formation of high-molecular polyamides with high yield (up to 96%). The essential difference between some regularities of the thin-layer interphase polycondensation (the temperature dependence of the logarithm viscosity of the polymer, for example) and regularities of the usual interphase polycondensation was found.