

УДК 541.64, 678; ГРНТИ 61.59.31

РЕАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ВЫСОКОТУРБУЛИЗОВАННОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

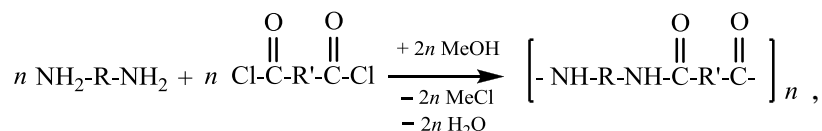
В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов

Тверской государственный технический университет

Описаны реакционные системы газожидкостного полиамидирования в пенном гидродинамическом режиме. Проведен сравнительный анализ реакционных систем барботажного и пенного режимов. Показана возможность расширения сырьевой базы процесса поликонденсации и реакционного формования полимерных материалов с заданной морфологией.

Ключевые слова: газожидкостное полиамидирование, ацилирующие и ацилируемые мономеры, барботажный и пенный режимы.

Газожидкостное полиамидирование – неравновесный гетерофазный процесс гетерофункциональной линейной гетерополиконденсации, описываемый брутто-уравнением



где R – алифатический, циклоалифатический, жирно-ароматический или ароматический радикал ацилируемого мономера (диамина) жидкой фазы; R' – алифатический, ароматический радикал ацилирующего мономера газовой фазы; MeOH – акцептор низкомолекулярного продукта полиамидирования (HCl, HF).

Структура реакционной системы межфазного газожидкостного полиамидирования включает две фазы (жидкую и парогазовую) и поверхность (границу) раздела фаз. Носителями фаз (сплошными динамическими средами, в объеме которых диспергированы остальные компоненты системы) служат инертные газы и жидкости.

Носители фаз должны иметь достаточное сродство к мономерам и реагентам, обеспечивая однородность их концентраций как в объеме, так и во времени, не должны подвергаться в процессе синтеза фазовым превращениям, быть химически инертными к реагентам системы. Применение носителей предопределено необходимостью разбавления потоков мономеров: высокоскоростные реакции полиамидирования характеризуются большими значениями тепловых эффектов [1], отвод которых для поддержания стабильного температурного режима в интенсивных

реакторах с ограниченной поверхностью теплообмена [2] без снижения концентраций реагирующих веществ затруднителен. Кроме того, носители фаз создают определенный гидродинамический режим, способствующий тепло- и массообмену, реакционному формированию волокнисто-пленочных полимерных частиц с заданной морфологической структурой (фибриды, капсулы, газоструктурные элементы газонаполненных пластмасс).

Исследованиями авторов, отечественных и зарубежных ученых [3–7] установлено, что оптимальным носителем газовой фазы служит осушенный и обеспыленный атмосферный сжатый воздух, предварительно нагретый до расчетной температуры газовой фазы согласно уравнению

$$T_{г.ф} = \alpha_n T_k^{XA} \quad (1)$$

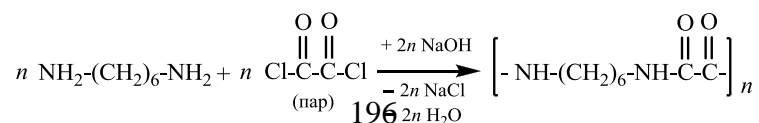
где α_n – заданная степень нагрева мономера газовой фазы на входе в реакционную камеру; $T_{г.ф}^{XA}$ – температура кипения ацилирующего мономера (терефталоилхлорида) при соответствующем парциальном давлении (концентрации $C_{XA}^{г.ф}$) при общем оптимальном давлении в реакционной камере $P = 0.2$ МПа:

$$T_k^{XA} = \frac{1}{0.000186 - 0.0002852 \lg \frac{C_{XA}^{г.ф}}{0.52275 C_{XA}^{г.ф} + 22.3214}} \quad (2)$$

Особую ценность представляет использование в качестве носителя газовой фазы перегретого водяного пара [8], позволяющего полностью исключить выбросы в воздушный бассейн, а конденсат пара направить в рецикл (на стадию приготовления жидкой фазы). Однако реализации этого варианта препятствует недостаточность проработки технологических аспектов, связанных с дросселированием пара на входе в реактор.

Кроме носителя в состав газовой фазы входят ацилирующий мономер, способный вступать в мгновенные реакции (дихлорангидриды дикарбоновых кислот, в том числе ароматических и жирных) и добавки, предотвращающие образование твердых отложений на греющих поверхностях камеры генерирования газовой фазы реакторного устройства (гексахлор-*n*-ксилол, гексахлор-*m*-ксилол) с оптимальной дозировкой $G_{ГХПК} = 70$ г/кг ХА [1].

Влияние природы растворителя – носителя жидкой фазы реакционной системы газожидкостной поликонденсации – изучено при использовании реакционной системы для синтеза полигексаметиленоксида [1]:



В качестве носителя жидкой фазы варьировали различной природы органические растворители (диметилформамид, этанол, *n*-бутанол, дибутиловый эфир, ксилол, диоксан, нитробензол, хлорбензол) и воду. Лучшие показатели процесса получены в опытах с применением полярных растворителей (вода и диметилформамид). В неполярных органических растворителях (ксилол, хлорбензол и др.) молекулярная масса синтезируемого полимера очень мала. Преимущества применения воды в качестве носителя жидкой фазы Л.Б. Соколов объясняет ускорением процесса полиамидирования в присутствии высокополярной воды на 2–3 порядка за счет образования промежуточных комплексов диаминов с водой и понижения таким образом энергии активации процесса [9], лучшей растворимостью низкомолекулярного продукта полиамидирования (*HCl*, *NaCl*), значительным набуханием полиамида в воде, увеличением времени пребывания растущих цепей в метастабильном растворенном состоянии и, следовательно, молекулярной массы. Названные особенности делают химически очищенную и предварительно нагретую воду удобной средой для протекания мгновенных и быстрых реакций полиамидирования на поверхности раздела *газ – жидкость* в некотором микрослое δ со стороны жидкой фазы (единственно возможной реакционной фазы).

В водной фазе растворяют ацилируемый мономер (диамин) и акцептор низкомолекулярного продукта (*HCl*, *HF*). Реакция нейтрализации (акцептирования) *HCl* протекает в объеме воднощелочного раствора жидкой фазы, а основные элементарные реакции, составляющие процесс полиамидирования, реализуются в тонких слоях реагентов (адсорбционного слоя диамина и конденсатной пленки дихлорангидрида дикарбоновой кислоты) с глубиной проникновения в водную фазу

$$\delta = \sqrt{D^*/k[M]} \ll h_{\text{щели}}, \quad (3)$$

где D^* – эффективный коэффициент диффузии (лимитирующей процесс суммарной скорости молекулярной и конвективной диффузии диамина из объема истекающей жидкостной пленки, инвертированной динамическим потоком газовой фазы, к поверхности раздела (реакционной зоне); k – константа скорости реакции полиамидирования; $[M]$ – концентрация мономера (диамина); $h_{\text{щели}}$ – высота кольцевой щели реакционной камеры для истечения жидкой фазы в горизонтальной плоскости («от периферии к центру» или «от центра к периферии»).

Так как с молекулярной точки зрения газожидкостное полиамидирование представляет собой процесс, протекающий во внутренней диффузионной области [3], общая скорость процесса лимитирована скоростью диффузии ацилируемого мономера из объема водной фазы к границе раздела (реакционной зоне), предложено и реализовано в мас-

штабе пилотных и опытных установок [3; 5; 10] два гидродинамических режима проведения процесса: барботажный (линейная скорость газовой фазы в поперечном сечении реакционной камеры W_2 не более 1.0 м/с) и высокотурбулизованный трехфазный пенный режим с оптимальной линейной скоростью газовой фазы, на порядок превышающей предельную линейную скорость классического двухфазного пенного режима ($W_2^{max} = 4$ м/с).

Как установлено [11], оптимальная линейная скорость газовой фазы является сложной функцией реакционной способности ацилируемого мономера (диамин), внутреннего диаметра реактора и способа подачи газовой фазы в реакционную камеру (через горловину конфузора-диффузора или перфорированную перегородку).

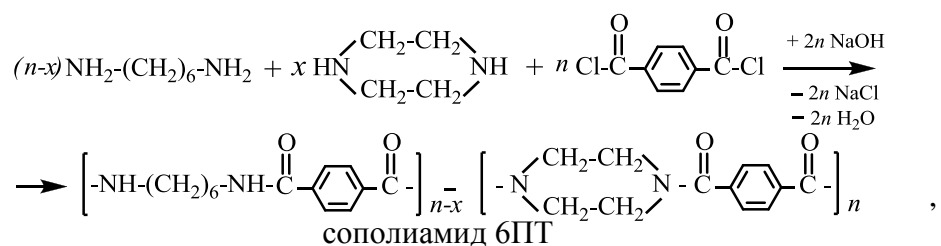
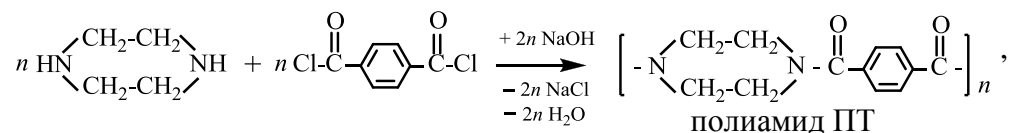
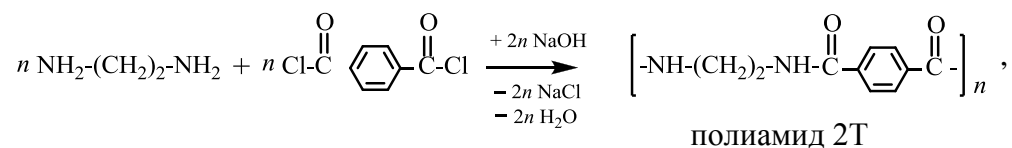
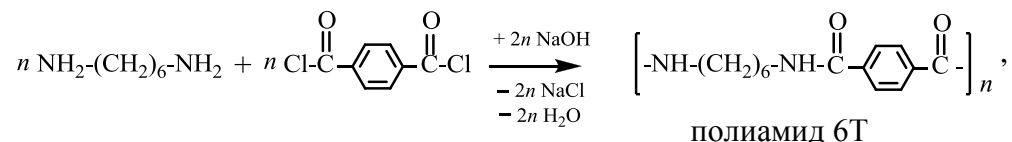
Реакционные системы и закономерности процесса полиамидирования на границе раздела *газ – жидкость* в барботажном режиме изучены Л.Б. Соколовым с сотр., опубликованы в многочисленных статьях отечественных и зарубежных журналов и обобщены в монографиях [3, 12]. В общей сложности опубликованы результаты более 20 синтезов. Из алифатических диаминов применены в качестве ацилируемых мономеров водной фазы этилен-, тетраметилен-, гексаметилен-, декаметилен- и додекаметилендиамины, а также циклоалифатический вторичный диамин пиперазин. В эксперименте достаточно широко использованы и ароматические диамины (*m*- и *n*-фенилендиамины, бензидин).

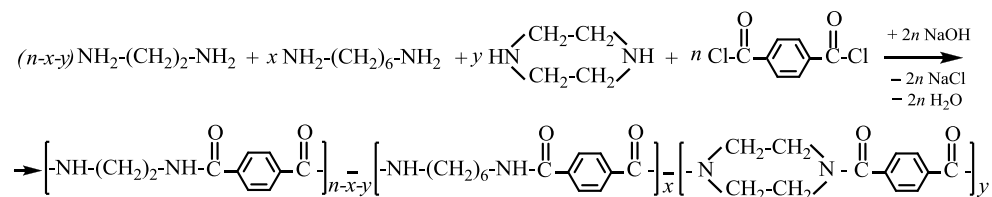
Ацилирующие мономеры газовой фазы представлены дихлор- и дифторангидами низших дикарбоновых кислот, в том числе фторированных (фосген и тиофосген, оксалилхлорид, адипо- и азелаинхлорид, перфторадипохлорид), недоксидом углерода (C_3O_2) и ароматическими дихлор- и дифторангидами (изо- и терефталоилхлориды, изофталоилфторид, дихлорангидрид дифенилоксиддикарбоновой кислоты). Полученные результаты свидетельствуют об универсальности газожидкостной поликонденсации как способа проведения процесса синтеза гетероцепных линейных полиамидов, в том числе термостойких с использованием ароматических диаминов. Низкие значения молекулярной массы получены в системах, включающих *m*-фенилендиамин и пиперазин: например, логарифмическая вязкость поли-*m*-фениленоксамида $\eta_{lg} = 0.3$ дл/г, полипиперазиноксамида $\eta_{lg} = 0.52$ дл/г). Наблюдается экстремальная зависимость молекулярной массы полиамида от числа метиленовых групп в радикале молекулы мономера (экстремум принадлежит гексаметилендиамину). В ряду ароматических диаминов лучшие результаты получены в случае симметричных мономеров (*n*-фенилендиамина и бензидина $\eta_{lg}^{поли-n-фениленоксамид} = 2.12$ дл/г, $\eta_{lg}^{полибензидиноксамид} = 2.5$ дл/г).

Однако выход во всех изученных барботажных системах весьма низок и лежит в пределах 25–80 %, что обусловлено большой вероятностью протекания конкурирующих реакций гидролиза хлорангидридных групп мономеров и растущих цепей.

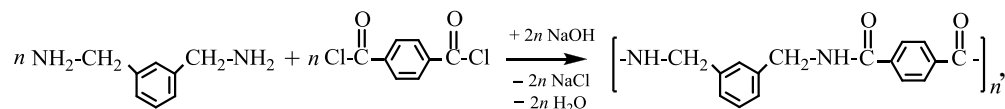
В целях снятия (или значительного уменьшения) диффузионной составляющей уравнения Франк-Каменецкого (3) D^* и интенсификации процесса Л.Б. Соколовым проведен синтез полигексаметиленоксамида в пенном режиме [13]. В содружестве со школой Л.Б. Соколова авторским коллективом проведено систематическое исследование процесса газожидкостного полиамидирования в развитом трехфазном пенном режиме [14]. Разработана, создана и запатентована [2; 10] конструкция реакторного устройства, названного реактором-фибридатором, которое позволяет совместить в реакционной камере химический процесс полиамидирования с физическим процессом формирования фибридов (волоконисто-пленочных полимерных связующих) и газоструктурных элементов (ГСЭ).

На опытной установке газожидкостной поликонденсации в сравнимых условиях [6] получены гомо- и сополитерефталамиды:

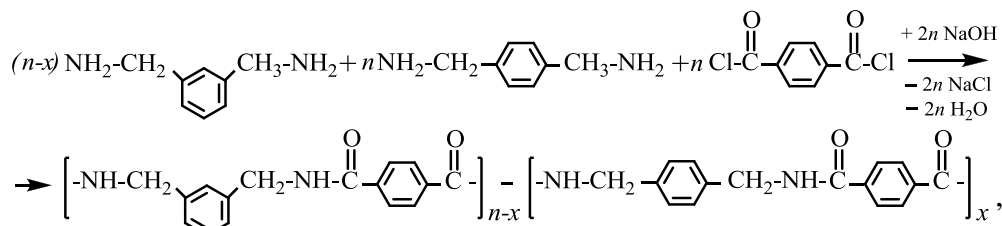




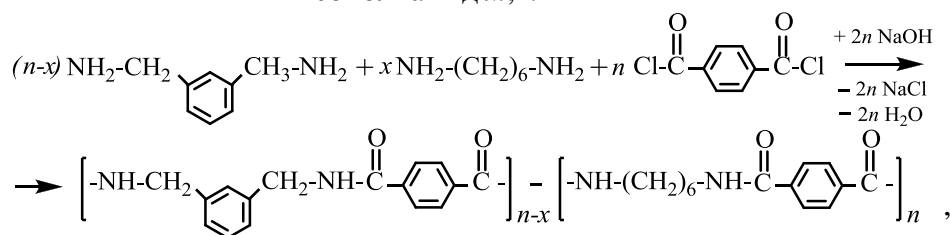
сополиамид 26ПТ



полиамид КТ

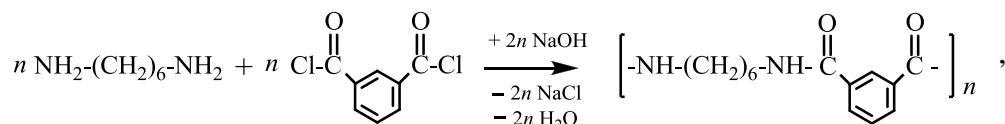


сополиамид м, n-КТ

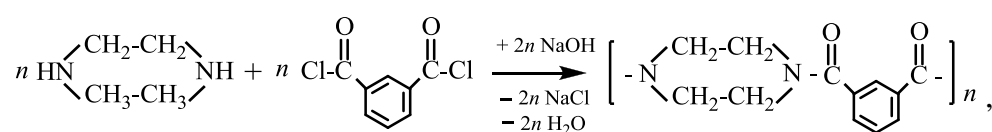


сополиамид 6КТ

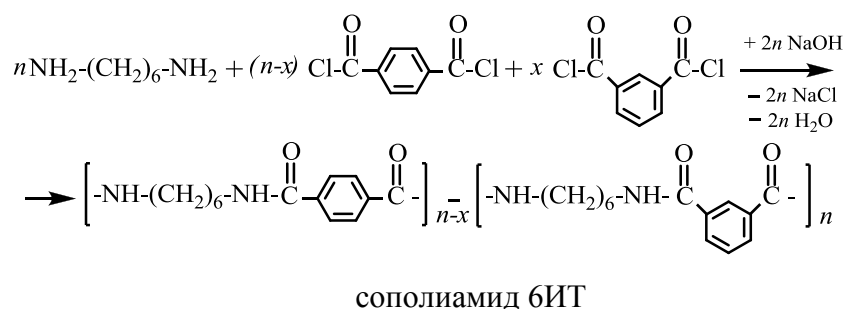
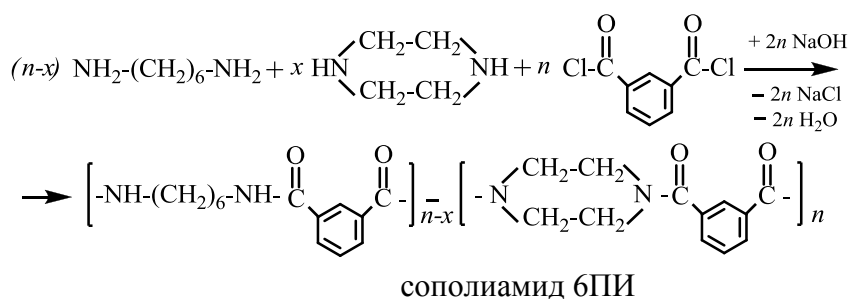
полиизофталамиды



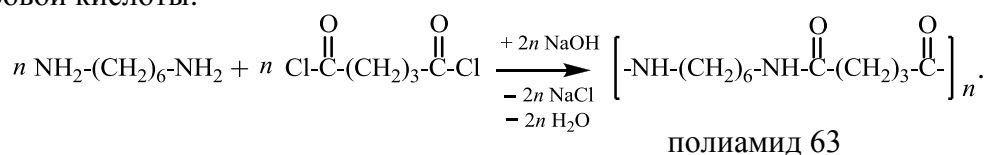
полиамид 6И



полиамид ПИ



а также полностью алифатический полиамид 63 с использованием в качестве ацилирующего мономера газовой фазы дихлорангидрида глутаровой кислоты:



Величину x в интербисополиконденсации изменяли от 10 до 90 %.

Выборка из массива данных эксперимента приведена в таблице.

Экспериментально установлено: все политерефталамиды и полиизофталамиды, полученные интербисополиконденсацией при содержании в смеси сомономеров газовой фазы до 30 % формируются в процессе полиамидирования с морфологией фибридов, т.е. способны самосвязываться в виде листовидных структур, а гомополиизо-фталамиды и сополиамиды с содержанием остатков изофталоилхлорида более 30 % фибриды не образуют, но включают ГСЭ (обязательные структурные элементы газонаполненных пластмасс [15]).

Реакционные системы газожидкостного полиамидирования в пенном режиме

$$C_{\text{ДА}}^{\text{э.ф}} = 0.1 \text{ кмоль/м}^3; W_{\text{г.ф}} = 32\text{--}34 \text{ м/с}; n_{\text{ДА}}/n_{\text{ХА}} = 1.5:1; C_{\text{ХА}}^{\text{э.ф}} = 0.9\text{--}1 \text{ моль/м}^3;$$

$$C_{\text{акц}}^{\text{э.ф}} = 0.14 \text{ кмоль/м}^3; W_{\text{ж.ф}} = 2\text{--}3 \text{ м/с}; T_{\text{ж.ф}} = 98\text{--}102 \text{ }^\circ\text{C}; P_{\text{изб}} = 0.05\text{--}0.1 \text{ МПа}$$

№№	Поли-	Состав жидкой фазы,	Состав газовой фазы, %	$T_{\text{г.ф}}$	$\eta_{\text{прив}}$	Выход,	СП,
----	-------	---------------------	------------------------	------------------	----------------------	--------	-----

опы- та	амид	%							°С	· 10 ² , м ³ /кг	%	°Ш-Р
		ГМДА	ПП	ЭДА	ХАТК	ХАИК	ХАГК	ГХПК, г/кг ХА				
1	6Т	100	–	–	100	–	–	70	200	12.0	99	90
2	6И	100	–	–	–	100	–	–	190	7.2	99.3	6
3	ПТ	–	100	–	100	–	–	100	200	7.0	70	74
4	ПИ	–	100	–	–	100	–	–	190	3.5	45.2	–
5	2Т	–	–	100	100	–	–	70	205	3.4	60	69
6	63	100	–	–	–	–	100	–	190	10.0	80	–
7	6ИТ-20	100	–	–	80	20	–	70	170	12.0	94	83
8	6ПТ-40	40	60	–	100	–	–	70	200	10.0	74.3	6
9	26ПТ-33	33	33	33	100	–	–	70	210	14.3	62.6	10
10	26Т-30	70	–	30	100	–	–	100	203	10.5	61.5	24
11	26Т-70	30	–	70	100	–	–	100	208	11.2	73.4	18
12	2ПТ-30	–	70	30	100	–	–	100	205	10.1	63	17
13	2ПТ-70	–	30	70	100	–	–	100	208	6.2	58	33

Примечание: $C_{ХА}^{г.ф}$ – концентрация хлорангидридов в газовой фазе; $C_{ДА}^{ж.ф}$ – концентрация диаминов в жидкой фазе; $C_{акц}^{ж.ф}$ – концентрация акцептора в жидкой фазе; $W_{г.ф}$ – линейная скорость газовой фазы; $W_{ж.ф}$ – скорость истечения жидкой фазы; $n_{ДА}/n_{ХА}$ – молярное соотношение мономеров на входе в реакционную камеру; $T_{ж.ф}$ – температура жидкой фазы на входе в реакционную камеру; $T_{г.ф}$ – температура газовой фазы на входе в реакционную камеру; $P_{изб}$ – избыточное давление в реакторе-фибридаторе; ГМДА – гексаметилендиамин; ПП – пиперазин; ХАТК – терефталойлхлорид; ХАИК – изофталойлхлорид; ХАГК – глутаройлхлорид; ГХПК – гексахлор-*n*-килол; $\eta_{прив}$ – приведенная вязкость; СП – степень помола (в градусах Шоппер-Риглера)

Анализ табличных данных показывает, что перечень реакционных систем, пригодных для синтеза линейных полиамидов в пенном режиме гораздо уже в сравнении с вышеописанными системами барботажного режима. Прежде всего исключается применение ароматических диаминов, в том числе *m*- и *n*-фенилендиамина, что связано с пониженной основностью последних и, следовательно, неспособностью вступать в мгновенные реакции на границе раздела фаз при времени контакта с мономерами газовой фазы порядка 10^{-3} – 10^{-2} с. Вместе с тем совместное рассмотрение результатов синтеза двух гидродинамических режимов позволяет расширить перспективы трехфазного пенного режима и значительно расширить его реакционные системы.

Список литературы

1. А.с. 1163620 СССР, МКИ С08J69/28. Способ генерирования газовой фазы в процессе газожидкостной поликонденсации / В.А. Никифоров и др. Оpubл. 12.01.84.
2. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Жижилев С.А. // Хим. и нефт. машиностр., 1993. Вып. 10, С. 1–4.
3. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.

4. Никифоров В.А. и др. // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение, сб. научн. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 1998. Вып. 4. С. 133–140.
5. Никифоров В.А. // Журн. прикл. химии, 1986, Т. 9, № 1. С. 145–149.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.
7. Морган, П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.
8. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И. и др. // Изв. вузов. Сер. «Хим. и хим.технология». 1997. Т. 40, Вып. 3. С. 98.
9. Соколов Л.Б., Астахова А.С. // Высокомолекул. соед., 1963, Т. 5, № 2, С. 176–182.
10. Пат. 4610850 США, МКИ D01F6/60, D01D5/26. Аппараты для получения синтетических гетероцепных полимеров / В.А. Никифоров и др. Опубл. 09.09.87.
11. Никифоров В.А., Маркова В.А. // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение, сб. научн. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 1997. Вып. 3. С. 72–79.
12. Соколов, Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966. 332 с.
13. Парфёнов И.В., Соколов Л.Б., Новокрещенов С.С. // Журн. прикл. химии, 1966. Т. 39, № 1. С. 203.
14. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Березкин А.В.. Газожидкостная поликонденсация. Тверь: ТГТУ, 2004. 268 с.
15. Никифоров В.А. и др. // Вестник ТГТУ. Тверь: ТГТУ, 2009, вып. 14. С. 160.

REACTIONARY SYSTEMS OF GAS-LIQUID POLYAMIDATION IN THE HIGH-TURBULENCE HYDRODYNAMIC MODE

V.A. Nikiforov, E.I. Laguseva, E.A. Pankratov

The Tver State Technical University

Reactionary systems of gas-liquid polyamidation in the foamy hydrodynamic mode are described. The comparative analysis of reactionary systems of the bubbling and foamy modes is carried out. Possibility of expansion of a source of raw materials of process of polycondensation and reactionary formation of polymeric materials with the set morphology is shown.

Keywords: *gas-liquid polyamidation, acylating monomers, bubbling and foamy modes.*

Об авторах:

НИКИФОРОВ Владимир Акимович – профессор, профессор кафедры технологии полимерных материалов, Тверской государственной технической университет, e-mail: tpm2002@mail.ru

ЛАГУСЕВА Елена Ивановна – доцент, доцент кафедры полимерных материалов, Тверской государственной технической университет, e-mail: lagusseva@yandex.ru

ПАНКРАТОВ Евгений Аркадьевич – доцент, декан химико-технологического факультета, заведующий кафедрой технологии полимерных материалов, Тверской государственной технической университет, e-mail: tpm2002@mail.ru