

Изобретение относится к периодическому способу получения полимера поли-п-фенилентерефталамида (ПФТА) путем взаимодействия приблизительно эквимольных количеств п-фенилендиамин (ПФД) и терефталойлдихлорида (ТДХ) в растворе, содержащем N-метил-2-пирролидон (НМП) и хлорид кальция.

Известно очень небольшое количество документов, описывающих такой способ. К периодическому способу получения поли-п-фенилентерефталата относится, например, EP 55 190 (US 4 579 895). Эта ссылка является просто упоминанием того, что поликонденсация п-фенилендиамин с терефталойлдихлоридом может быть проведена периодическим или непрерывным способом. Ни этот, ни другие документы, относящиеся к получению поли-п-фенилентерефталата, не раскрывают экономически приемлемый периодический способ. В Patent Abstracts of Japan, том 012, № 172 (C-497), реферат JP 62/280223 относится к полимеризации п-фенилендиамин и терефталойлдихлорида в специальной системе растворителей для достижения высокой степени полимеризации. Подобное изобретение, использующее другую систему растворителей, приведено в Patent Abstracts of Japan, том 010, № 314 (C-380).

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является описанный в патенте NL, A, 157327 от 24.08.1976, МПК C08G69/32 (ближайший уровень техники), периодический способ получения полимера поли-п-фенилентерефталамида путем взаимодействия примерно эквимольных количеств п-фенилендиамин и терефталойлдихлорида в растворе, содержащем N-метил-2-пирролидон и хлорид кальция. Однако, в этом патенте ничего не говорится о способе, которым периодическое получение ПФТА может быть выполнено экономично. Масштаб, в котором ПФТА получают в примерах указанного патента, слишком мал для экономичного производства, и предложенные способы получения не пригодны для увеличения объема выхода.

В основу настоящего изобретения поставлена задача предложить экономически приемлемый периодический способ получения ПФТА в промышленном масштабе.

Поставленная задача решена тем, что предложен периодический способ получения полимера поли-п-фенилентерефталамида путем взаимодействия примерно эквимольных количеств п-фенилендиамин и терефталойлдихлорида в растворе, содержащем N-метил-2-пирролидон и хлорид кальция, в котором, согласно изобретению, проводят реакцию в цилиндрическом реакторе, имеющем емкость по меньшей мере 160 литров, который оборудован единым перемешивающим средством, используемым в качестве мешалки и гранулятора, перемешивают содержимое реактора в вихревом режиме при добавлении терефталойлдихлорида, крошат образующийся полимер, и осуществляют реакцию и крошение в одном и том же реакторе.

В этом контексте единое перемешивающее устройство, используемое в качестве мешалки и гранулятора, относится к перемешивающему устройству, содержащему элементы, которые могут быть использованы для перемешивания и грануляции. Здесь и далее перемешивающее устройство будет также называться "перемешивающая мельница".

Найдено, что при получении ПФТА по способу изобретения подача ТДХ в реакционную смесь и смешивание ТДХ с реакционной смесью оказывает значительное влияние на качество образующегося полимера, особенно на его вязкость и распределение молекулярной массы. Качество смешивания определяет в большой степени качество образующегося полимера. Так как реакция ПФД и ТДХ протекает очень быстро, то ТДХ должен быть смешан с реакционной смесью гомогенно и так быстро, как возможно. В едином смесителе и грануляторе этого можно достичь только вихревым перемешиванием реакционной смеси при добавлении ТДХ. В случае вихревого перемешивания скорость вращения перемешивающей мельницы такова, что жидкость, присутствующая до подачи ТДХ, будет ровно распределяться по цилиндрической стене смесителя и жидкость образует кольцо на стене

реактора, причем осевая скорость движения будет такой, которая даст наиболее быстрое однородное распределение этого компонента реакции среди всего содержимого реактора во время дозировки ТДХ.

Предпочтительно добавлять в раствор весь терефталойлдихлорид до резкого роста требуемой мощности мотора мешалки и гранулятора.

Такое решение обусловлено тем, что качество полимера определяется в значительной степени качеством смешивания нескольких последних процентов ТДХ. По этой причине предпочтительно при вихревом перемешивании добавлять весь ТДХ до очень быстрого увеличения динамической вязкости. Это может быть определено из кривой зависимости мощности мотора смесителя и гранулятора от времени. Время, в пределах которого добавляют весь ТДХ, опережает точку, в которой происходит быстрое и сильное увеличение мощности.

Предпочтительно проводить получение полимера в реакторе емкостью по меньшей мере  $0,25 \text{ м}^3$ . Такое решение делает способ согласно изобретению экономически выгодным.

Целесообразно оборудовать вал мешалки и гранулятора в реакторе элементами, обеспечивающими как осевое, так и радиальное перемешивание относительно вала, используя в качестве упомянутых элементов лопасти и располагая вал мешалки и гранулятора горизонтально.

Как уже было сказано, качество смешивания определяет в большой степени качество образующегося полимера. Так как реакция ПФД и ТДХ протекает очень быстро, то ТДХ должен быть смешан с реакционной смесью гомогенно и так быстро, как возможно. Найдено, что горизонтальный цилиндрический лопастной смеситель особенно пригоден для использования в качестве реактора синтеза ПФТА в соответствии с изобретением. Когда этот смеситель оборудуют валом с лопастями в качестве перемешивающих элементов, лопасти имеют такую форму и расположены таким образом, чтобы скрести по всем стенам реактора и перемешивать содержимое реактора в осевом и радиальном направлениях. Это может использоваться для вихревого перемешивания и гомогенизации низковязкой массы, присутствующей перед полимеризацией, массы с более высокой вязкостью, присутствующей во время полимеризации, и высоковязкой массы, присутствующей по завершению полимеризации. Так как при вихревом перемешивании содержимого в цилиндрическом реакторе, расположенном не горизонтально, необходимо поддерживать очень высокие скорости перемешивающей мельницы, использование горизонтально расположенного цилиндрического реактора для синтеза ПФТА является предпочтительным.

Предпочтительно заполнять по меньшей мере 30% и не больше 60% реактора. Такое решение обеспечивает оптимальное вихревое перемешивание содержимого реактора.

Предпочтительно ТДХ добавлять со скоростью по меньшей мере  $4,5 \text{ кг/мин}$  на  $\text{м}^3$  содержимого реактора и не больше  $72 \text{ кг/мин}$  на  $\text{м}^3$  содержимого реактора, при этом предпочтительно добавлять ТДХ в жидкой форме.

Такое решение обусловлено тем, что, как уже было сказано, качество полимера определяется в значительной степени качеством смешивания. По этой причине предпочтительно при вихревом перемешивании добавлять весь ТДХ достаточно быстро, пока не произошло очень быстрое увеличение динамической вязкости, но и не экстремально быстро, так как добавление всего ТДХ за очень короткий период времени практически исключает возможность гомогенного смешивания. Так как воспроизводимо регулировать скорость добавления жидкого ТДХ легче, чем твердого, то предпочтительней добавление жидкого ТДХ.

Предпочтительно температуру содержимого реактора перед добавлением ТДХ поддерживать выше  $0^\circ \text{C}$  и ниже  $10^\circ \text{C}$ .

В течение дозировки терефталойлдихлорида, а также после добавления всего терефталойлдихлорида, температура в реакторе повышается и вязкость смеси в реакторе очень быстро увеличивается. Охлаждение содержимого реактора перед добавлением ТДХ

обеспечивает снижение скорости возрастания вязкости при введении ТДХ в реактор, в результате период смешивания может быть увеличен и, следовательно, смешивание может быть дополнительно улучшено.

Согласно приемлемому варианту способа получения ПФТА изобретения НМП и хлорид кальция загружают в реакционный сосуд и затем тщательно перемешивают или НМП и хлорид кальция смешивают вне сосуда, а затем смесь загружают в реакционный сосуд. Затем п-фенилендиамин (ПФД) добавляют к этой смеси в реакционный сосуд и все тщательно перемешивают. Альтернативно, эти три компонента могут быть загружены в реакционный сосуд в различном порядке, но это сопровождается рядом практических недостатков. Один известный практический способ состоит в том, что N-метилпирролидон, хлорид кальция и п-фенилендиамин смешивают вне реактора и образующуюся суспензию или раствор затем загружают в реактор. Предпочтительно, полученное таким образом содержимое реактора охлаждают насколько возможно, не снижая температуру до точки осаждения реагентов на стенке реактора. Температура, которую выбирают, зависит от используемого способа. После охлаждения полученного содержимого реактора до температуры ниже 25°C, более предпочтительно до температуры 0-10°C, и при вихревом перемешивании содержимого реактора добавляют терефталойлдихлорид. В течение дозировки терефталойлдихлорида, а также после добавления всего терефталойлдихлорида, температура в реакторе повышается и вязкость смеси в реакторе очень быстро увеличивается. За короткий период времени консистенция содержимого реактора изменяется от жидкости до густого геля. Продолжение перемешивания вызывает крошение реакционной смеси. Чтобы предотвратить разложение полимера и коррозию оборудования, предпочтительно охлаждают содержимое реактора до температуры ниже 90°C, предпочтительно ниже 70°C. Такое охлаждение может иметь форму охлаждения стенок реактора известным способом.

В зависимости от качества исходных продуктов и желаемой вязкости образующегося поли-п-фенилентерефталоида реактор может быть выгружен, когда реакция близка к завершению. Во многих примерах реактор может быть выгружен через 15 минут после окончательного добавления терефталойлдихлорида, даже через 10 минут и менее. Если время между завершением реакции и выгрузкой реактора продлевается может быть получен полимер ПФТА с более высокой вязкостью. Альтернативно, полимер с более высокой вязкостью может быть получен из более чистых исходных материалов. При надлежащем смешивании удаленной из реактора массы с водой, основным раствором или некоторыми другими соответствующими средами ПФТА может быть удален из образующейся смеси фильтрованием. Образующийся ПФТА дополнительно может быть очищен промывкой.

Чтобы получить ПФТА с удовлетворительной или хорошей вязкостью необходимо использовать достаточное количество хлорида кальция. ПФТА удовлетворительного качества требует использования по меньшей мере 4,5 мас. %, в расчете на массу N-метилпирролидона, но на практике кальций вероятно используют в количестве по меньшей мере 5 мас. %, предпочтительно 8 - 24 мас. %. В зависимости от используемого количества и температуры хлорид кальция может быть растворён полностью в N-метилпирролидоне или он может присутствовать в смеси в частично растворенном состоянии. Чтобы достичь удовлетворительной реакции между реагентами хлорид кальция предпочтительно присутствует в растворенном состоянии. Весьма приемлемый способ состоит в том, что весь хлорид кальция растворяют в N-метилпирролидоне перед добавлением реагентов. Чтобы упростить процесс растворения хлорид кальция предпочтительно смешивают с метилпирролидоном в измельченной форме.

Используют эквимольные количества п-фенилендиамина и терефталойлди-хлорида, возможно с небольшим избытком каждого из двух. Количество ПФД и ТДХ, используемые для получения ПФТА

согласно изобретению, зависят от желаемой концентрации ПФТА, которую хотят получить. Низкие концентрации, например, концентрация ниже 9 мас. %, в расчете на количество НМП, неудобны с экономической точки зрения и дают практические проблемы при переработке продукта реакции. Очень высокие концентрации, например, концентрации выше 20 мас. % обычно приводят к низким значениям вязкости. Предпочтительно количества ПФД и ТДХ выбирают такими, что реакция завершается при 7 - 20 мас. % полимера, в расчете на НМП. Очень хорошие результаты получают, если мономер используют в таком количестве, которое даст концентрации полимера по завершению реакции от 8 до 15 мас. %.

В дополнение к НМП в реакторе может присутствовать малое количество, например, до 10%, другого растворителя. Затем могут быть добавлены вещества, которые особенно известны как акцепторы кислоты и используются при низкотемпературной полимеризации в растворителе, чтобы нейтрализовать хлористо-водородную кислоту, образующуюся во время акции полимеризации, например, оксид кальция, пиридин, N-метилморфолин, триэтиламин, N-метиланилин и N,N-диметиланилин. Вещества или смеси веществ, загружаемые в реактор, должны содержать как можно меньше примесей и быть безводными насколько возможно.

Найдено, что при получении ПФТА по способу изобретения подача ТДХ в реакционную смесь и смешивание ТДХ с реакционной смесью оказывает значительное влияние на качество образующегося полимера, особенно на его вязкость и распределение молекулярной массы. Качество смешивания в особенности определяет в большой степени качество образующегося полимера. Так как реакция ПФД и ТДХ протекает очень быстро, то ТДХ должен быть смешан с реакционной смесью гомогенно и так быстро, как возможно. В едином смесителе и грануляторе этого можно достичь только вихревым перемешиванием реакционной смеси при добавлении ТДХ. В случае вихревого перемешивания скорость вращения перемешивающей мельницы такова, что жидкость, присутствующая до подачи ТДХ, будет ровно распределяться по цилиндрической стене смесителя и жидкость образует кольцо на стене реактора, причем осевая скорость движения будет такой, которая даст наиболее быстрое однородное распределение этого компонента реакции среди всего содержимого реактора во время дозировки ТДХ. ТДХ можно дозировать в твердой или жидкой формах. Так как воспроизводимо дозировать жидкой ТДХ легче, чем твердый, то дозировка жидкого ТДХ предпочтительней.

ТДХ можно вводить в реактор в нескольких местах. Если ввод ТДХ в реактор осуществляют через разные отверстия, целесообразно дозировать равные количества ТДХ за единицу времени через каждое отверстие. Следовательно, легче и предпочтительнее дозировать ТДХ через одно отверстие, которое предпочтительно размещают в цилиндрической стене реактора. Для обеспечения гомогенного смешивания ТДХ это подающее отверстие должно быть выбрано так, чтобы не происходило накопление ТДХ в реакторе или его части. Более того, целесообразно и существенно для очень тщательного смешивания, чтобы конфигурация перемешивающей мельницы не оставляла никаких мертвых углов в реакторе и обеспечивала равномерное смешивание содержимого реактора.

Период времени, в течение которого рекомендуется добавлять весь ТДХ в одну стадию, определяется, в частности, возрастанием вязкости после добавления ТДХ, которое препятствует гомогенному смешиванию ТДХ с реакционной смесью. Если весь ТДХ добавлять за один раз, т.е. за экстремально короткий период времени, то практически невозможно достичь гомогенного смешивания. Следовательно, ТДХ всегда надо дозировать, если получают ПФТА. Дозированный ТДХ реагирует мгновенно и фактически полностью с присутствующим ПФД. Как следствие, динамическая вязкость растёт очень быстро, делая еще более трудным распределение ТДХ быстро и гомогенно в содержимом реактора по мере подачи. Найдено, что качество полимера определяется в значительной степени качеством смешивания нескольких последних процентов ТДХ. По этой причине

предпочтительно при вихревом перемешивании добавлять весь ТДХ до очень быстрого увеличения динамической вязкости. Это может быть определено из кривой мощности, на которой наносят требуемую мощность мотора смесителя и гранулятора в зависимости от времени. Время, в пределах которого добавляют весь ТДХ, опережает точку, при которой происходит быстрое и сильное увеличение мощности.

Снижением скорости возрастания вязкости, например, в результате охлаждения содержимого реактора во время дозировки ТДХ, этот период может быть увеличен и, следовательно, смешивание может быть дополнительно улучшено. Вихревым перемешиванием, согласно предпочтительному варианту, практически идеальное смешивание еще может быть достигнуто, когда ТДХ подают в одну стадию даже при высоких температурах реакции и высоких концентрациях мономера. Предпочтительным является очень равномерное добавление ТДХ со скоростью 4,5 - 72 кг в минуту на м<sup>3</sup> содержимого реактора.

Вместо добавления за один раз ТДХ можно добавлять за два и больше приемов с охлаждением реактора между приемами до температуры 10 - 20°C, предпочтительно 15°C. Также, когда ТДХ добавляют постадийно, предпочтительным является добавление всего ТДХ до сильного и резкого роста требуемой мощности. Найдено, что этого всегда можно достичь дозировкой в последний прием 50% и более от полного количества ТДХ. Согласно методу, считающемуся весьма приемлемым, ТДХ добавляют за два приема, причем менее 50% всего количества ТДХ, положим, 30%, добавляют за первый прием, а оставшееся количество добавляют за второй прием. Во всех случаях, когда добавляют остаток ТДХ, поддерживают такую скорость вращения смесителя и гранулятора, которая требуется для вихревого перемешивания.

Минимальную скорость вращения, требуемую для вихревого перемешивания, устанавливают сразу после начала дозировки терефталойлдихлорида (ТДХ). Эту скорость вращения поддерживают во время дозировки ТДХ или она может быть увеличена в процессе дозировки. Последнее, однако, не требуется. Эта минимальная скорость вращения является той скоростью мешалки и гранулятора, которая нужна для распределения всей жидкости по цилиндрической стене реакционного сосуда для того, чтобы фактически полностью покрыть цилиндрическую стену жидкостью, присутствующей в сосуде. В этом способе перемешивающие элементы движутся по кругу жидкости и проходят очень близко перед стеной реакционного сосуда. Полагают, что требуемая подходящая скорость смешивания ТДХ с жидкостью получается не только из движения перемешивающих элементов сквозь жидкость, но также из вихревого движения, имеющего место в жидкости сразу после прохождения перемешивающих элементов.

После добавления всего ТДХ скорость вращения мешалки и гранулятора можно при желании снизить так, чтобы содержимое реактора более не подвергалось вихревому перемешиванию. Это не столь важно, но может иметь преимущества с точки зрения технологического процесса, особенно, когда реакцию проводят в реакторе большой емкости.

Основным показателем качества полученного ПФТА является относительная вязкость,  $\eta_{\text{отн}}$ . Также показателем может быть ширина распределения молекулярной массы. Предпочтительным считается, что она должна быть как можно уже. Определяют  $\eta_{\text{отн}}$  как отношение вязкости 0,25 мас. % раствора ПФТА в 96 % серной кислоте к вязкости чистого растворителя (96% серной кислоты). Это отношение определяют с помощью капиллярного вискозиметра при 25°C. Найдено, что когда получают ПФТА описанным выше способом, то точку изменения  $\eta_{\text{отн}}$  устанавливают при получении ПФТА с различными скоростями вращения перемешивающей мельницы. При скоростях вращения, указанных выше, эта точка изменения кольца жидкости образуется на цилиндрической стене реактора до добавления в него ТДХ и содержимое реактора перемешивается в вихревом режиме. Величина  $\eta_{\text{отн}}$  от которой, как найдено, эта точка зависит и, в более общем смысле, величина  $\eta_{\text{отн}}$  полимера ПФТА, полученного согласно

изобретению, зависит от множества факторов, включая качество мономеров и качество растворителя.

Предпочтительно, получение ПФТА по способу изобретения проводят в реакторе емкость больше  $0,25\text{ м}^3$ , предпочтительно больше  $1\text{ м}^3$ , особенно больше  $2\text{ м}^3$ . Для того, чтобы обеспечить оптимальное вихревое перемешивание содержимого реактора, желательно чтобы степень заполнения реактора была по меньшей мере 25%, но не больше 70%, предпочтительно 30 - 60%. Термин степень заполнения в данном контексте обозначает сто долей полного объема индивидуальных компонентов, загруженных в реактор, и чистую меру емкости реактора. Наиболее благоприятные результаты получают, когда мощность установленной перемешивающей мельницы составляет по меньшей мере 20кВт на  $\text{м}^3$  емкости реактора.

Найдено, что реакторы, пригодные для получения ПФТА в соответствии с изобретением, это те, в которых содержимое перемешивается в вихревом режиме в течение дозировки ТДХ. Такие реакторы содержат перемешивающий механизм, например, вал, оборудованный перемешивающими элементами, способными должным образом смешивать и перемешивать низковязкое вещество, например, жидкость, и крошить высоковязкое вещество, например, гель. Мощность мотора, приводящего этот перемешивающий механизм в движение, должна быть достаточно высока, чтобы осуществить эти операции. Форма и устройство перемешивающих элементов важны, в частности, когда появляется вопрос о технологичности ремонта этого реактора синтеза ПФТА. Когда в соответствии с настоящим изобретением устанавливали второй вал с (другими) перемешивающими элементами, то это не давало реального вклада в требуемое перемешивание и грануляцию. Найдено, что для того, чтобы провести процесс по предпочтительным вариантам настоящего изобретения, целесообразно использовать цилиндрический реактор, в котором содержимое перемешивается в осевом и радиальном направлениях. На движение в осевом направлении, в частности, может влиять форма и расположение перемешивающих элементов. Так как при вихревом перемешивании содержимого в цилиндрическом реакторе, не расположенном горизонтально, необходимо поддерживать очень высокие скорости перемешивающей мельницы, использование горизонтально расположенного цилиндрического реактора для синтеза ПФТА является предпочтительным.

Найдено, что горизонтальный цилиндрический лопастной смеситель особенно пригоден для использования в качестве реактора синтеза ПФТА в соответствии с изобретением. Такой смеситель выполнен в форме горизонтально расположенного цилиндрического сосуда с валом, близким к, или, предпочтительно, на центральной оси цилиндра, на котором закреплены перемешивающие элементы. Этот вал с перемешивающими элементами может быть использован в качестве смесителя и гранулятора. Найдено, что особенно когда этот смеситель оборудуют валом с лопатками в качестве перемешивающих элементов, лопатки имеют такую форму и расположены таким образом, чтобы скрести по всем стенам реактора и перемешивать содержимое реактора в осевом и радиальном направлениях и это может использоваться для вихревого перемешивания и гомогенизации низковязкой массы, присутствующей перед полимеризацией, массы с более высокой вязкостью, присутствующей во время полимеризации, и высоковязкой массы, присутствующей по завершению полимеризации. Затем высоковязкая масса может быть раскрошена. Дополнительное преимущество состоит в том, что реактор может быть выгружен полностью для очистки его перед введением следующей загрузки. Во время вихревого перемешивания лопатки будут двигаться через кольцо жидкости, вызывая вихрь в жидкости. Предпочтительно, зазор между перемешивающими элементами и стенкой реактора является как можно более узким.

Подходящим горизонтальным цилиндрическим лопастным смесителем для синтеза ПФТА согласно изобретению является Turbulent-Schellmischer mit Flugelmischwerk, изготовленный Дрэйсом. Этот смеситель Дрэйса оборудован горизонтальным валом с боковыми

детальями, на которых закреплены лопатки. Эти лопатки расположены таким образом, чтобы дать осевое и радиальное перемешивание относительно горизонтального вала. В этом способе лопатки проходят очень близко от стенок. Предпочтительно, зазор между лопатками и цилиндрической стенкой будет меньше 1% от внутреннего диаметра реактора. Расположение перемешивающих лезвий делает сосуд саморазгружающимся и все стены очищаются скребком. Для того чтобы смешать ТДХ с реакционной смесью гомогенно, целесообразно дозировать его на половине расстояния между двумя концами реактора через цилиндрическую стену. Найдено, что скорость вращения смесителя Дрэйса, при которой содержимое реактора будет перемешиваться в вихревом режиме и ТДХ будет гомогенно смешиваться с реакционной смесью, зависит, между прочим, от емкости и размеров реактора. Найдено, что если емкость реактора увеличивается, в то время как отношение длина/диаметр остается тем же, происходит снижение минимальной скорости вращения перемешивающей мельницы, при которой содержимое реактора еще может перемешиваться в вихревом режиме. Несмотря на низкую скорость вращения, в этом случае ТДХ еще смешивается с реакционной смесью достаточно гомогенно. Однако, также найдено, что если емкость реактора увеличивается только за счет увеличения длины реактора и если нужен полимер хорошего качества, т. е. полимер не только с хорошей вязкостью, но и с узким распределением молекулярной массы, то скорость вращения перемешивающей мельницы должна быть увеличена, чтобы обеспечить достаточно гомогенное смешивание ТДХ с реакционной смесью, или осевая скорость должна быть поднята каким-либо другим путем, например, изменением положения перемешивающей мельницы.

Предпочтительно, отношение длины реактора к его диаметру больше 1 и меньше или равно 2. Если принять во внимание заметные изменения вязкости, кажется очевидным, когда предложенный процесс промышленной полимеризации ПФТА проводят в несколько стадий, используя несколько типов смесителей.

Такой способ описан в заявке на патент Японии, опубликованной под номером JP 54/100496. Однако, недостаток такого способа в том, что полимеризация протекает неконтролируемо во время перехода из одного аппарата в следующий, и в том числе, следовательно, невозможно получить полимер с качественной вязкостью. Следовательно, не удивительно, что патентную документацию, в которой имеется описание оборудования полимеризации в промышленном масштабе, выбирают для непрерывного способа. Найдено, что, в некоторых аспектах, периодический способ получения ПФТА согласно настоящему изобретению лучше непрерывного способа. Оборудование, используемое в непрерывном способе, содержит компоненты, которые достаточны для смешивания и крошения реакционной смеси, несмотря на большие изменения, имеющие место в ее вязкости. Оборудование настоящего изобретения заметно проще, чем оборудование непрерывного способа. Также найдено, что непрерывный способ может давать продукт с более узким распределением молекулярной массы, характеризуемый отношением  $M_w/M_n$ . В случае непрерывного способа время пребывания в установке широко изменяется, приводя к более широкому распределению молекулярной массы. Далее, найдено возможным использовать более высокие концентрации мономера в периодическом способе. Концентрацию мономера определяют как долю количества ПФД и ТДХ и количества ПФД, ТДХ и растворителя, умноженные на 100%. Концентрации 14 - 17% могут быть использованы в способе изобретения. Как правило, преимущество периодического способа получения ароматических полимеров над непрерывным способом состоит в том, что он позволяет легко получать продукты различного состава.

ПФТА, полученный способом изобретения и имеющий относительную вязкость больше 3,5, предпочтительно больше 4,3, пригоден для использования в качестве сырья для изготовления пленок, штапельного волокна, волокнистой массы и текстильной нити

высокой прочности и высокого модуля. Также полимер хорошо пригоден для использования в качестве армирующего материала. Продукты могут быть получены переработкой растворов полимера в концентрированной серной кислоте, например, прядением. Нити и волокна весьма пригодны в качестве армирующего материала в резиновых материалах, подверженных механической и динамической нагрузке, таких как автомобильные шины, клиновые ремни и конвейерные ленты. Волокнистую массу и штапельные волокна можно использовать, среди прочего, в изоляции и облицовке муфт.

Изобретение далее иллюстрируется следующими примерами. Все проценты массовые и приведены в расчете на массу НМП, если не указано иначе. Во всех этих примерах количество хлорида кальция в НМП определено как количество хлорида кальция на сумму хлорида кальция и НМП.

#### Пример 1А

Для получения ПФТА согласно изобретению используют Turbulent-Schnellmischer mit Flugelmischwerk от Дрэйса, так называемый смеситель Дрэйса типа Т2500. Этот смеситель имеет один перемешивающий механизм с шестью лопатками. Отношение длина/диаметр составляет около 1,2. Отверстие подачи ТДХ расположено тангенциально в цилиндрической стене смесителя на половине расстояния между двумя концами смесителя. Реакцию полимеризации проводят при следующих условиях:

содержание хлорида кальция в НМП	± 11 мас. %
содержание воды в CaC12/НМП	< 100 млн <sup>-1</sup>
мольное отношение ПФД/ТДХ	0,999
концентрация мономера	12,3 мас. %
степень заполнения реактора	40%
начальная температура реакции	5°C
дозировка жидкого ТДХ	
время дозировки ТДХ	120 сек

ТДХ загружают в реактор при скорости вращения перемешивающего механизма 150 оборотов в минуту (об/мин). При скорости вращения 150 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. Через 30 мин из реактора отбирали образец. Этот образец коагулировали водой, образующийся полимер промывали и сушили. Измеряли относительную вязкость ( $\eta_{\text{отн.}}$ ) полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 1.

#### Пример 1В

При тех же условиях полимеризации, что и в Примере 1 ТДХ добавляли при скорости вращения 100 об/мин. При скорости вращения 100 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. Собирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 1.

#### Пример 1С (не соответствует изобретению)

При тех же условиях полимеризации как в Примере 1 ТДХ добавляли при скорости вращения 75 об/мин. При скорости вращения 75 об/мин ровное кольцо жидкости не образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. Отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 1.

#### Пример 1D (не соответствует изобретению)

При тех же условиях полимеризации как в Примере 1 ТДХ добавляли при скорости вращения 50 об/мин. При скорости вращения 50 об/мин. ровное кольцо жидкости не образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. Отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$



полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 1.

Таблица 1

Пример	Скорость вращения (об/мин)	$\eta_{\text{отн.}}$
1A	150	10,93
1B	100	9,29
1C	75	5,98
1D	50	4,20

Приведенные примеры показывают, что при скорости вращения 75 - 100 об/мин происходит рост значения измеряемой вязкости. Этот рост совпадает с наблюдением, что при скорости вращения больше или равной 100 об/мин равное кольцо жидкости образуется на цилиндрической стене реактора. Эти примеры показывают, что при скорости вращения больше 75 об/мин в используемом смесителе может иметь место вихревое перемешивание.

#### Пример 2A

В смесителе Дрэйса, подобном описанному в Примере 1, ПФТА получали по реакции полимеризации, проводимой в следующих условиях:

содержание хлорида кальция в НМП	$\pm 11$ мас. %
содержание воды в СаС12/НМП	$200 \text{ млн}^{-1}$
мольное отношение ПФД/ТДХ	0,999
концентрация мономера	12,4 мас. %
скорость вращения во время дозирования ТДХ	150 об/мин
скорость вращения после дозирования ТДХ	150 об/мин
степень заполнения реактора	40%
начальная температура реакции	$5^{\circ}\text{C}$
чистота ПФД и ТДХ	$> 99,9\%$
дозировка жидкого ТДХ	
время дозирования ТДХ	$\pm 120$ сек
время пребывания в реакторе	190 сек

Замечание: Время пребывания в реакторе измеряли от начала дозирования ТДХ.

При скорости вращения 150 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 2.

#### Пример 2B

Пример 2A повторили, но условия полимеризации изменили в следующем:

содержание воды в СаС12/НМП	$< 100 \text{ млн}^{-1}$
скорость вращения после дозирования ТДХ	140 об/мин
время пребывания в реакторе	32 мин

При скорости вращения 150 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$

полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 2.

Пример 2С

Пример 2А повторили, но условия полимеризации изменили в следующем:

содержание воды в  
СаС12/НМП 400 мл<sup>-1</sup>  
скорость вращения во время  
дозировки ТДХ 145 об/мин  
скорость вращения после  
дозировки ТДХ 100 об/мин  
степень заполнения  
реактора 52%

При скорости вращения 145 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{отн.}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 2.

Пример 2D (не соответствует изобретению)

Пример 2А повторили, но условия полимеризации изменили в следующем:

содержание воды в 400 мл  
СаС12/НМП <sup>-1</sup>  
степень заполнения реактора 20%  
время дозировки ТДХ 62 сек  
время пребывания в реакторе 15 мин

При скорости вращения 150 об/мин ровное кольцо жидкости не образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{отн.}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 2.

Таблица 2

Пример	$\eta_{отн.}$
2А	6,6
2В	19,9
2С	4,6
2D	3,1

Эти примеры показывают, что при получении ПФТА по способу изобретения;

можно получать полимер с достаточно высокой вязкостью за короткое время (Пример 2А),

можно получать полимер с очень высокими значениями вязкости (Пример 2В),

можно получать полимер с достаточно высокой вязкостью даже при более высокой степени заполнения реактора (Пример 2С).

Пример 2D показывает, что если степень заполнения реактора недостаточно высока, кольцо жидкости не образуется и невозможно получить полимер с достаточно высокой вязкостью.

Пример 3

В смесителе Дрэйса емкостью 160л, который идентичен смесителю Дрэйса, описанному в Примере 1, в отношении перемешивающего механизма, отношения длина/диаметр и отверстия подачи ТДХ, реакцию полимеризации проводят в следующих условиях:

содержание хлорида  
кальция в НМП  $\pm 11$  мас. %  
содержание воды в  
СаС12/НМП  $< 100$  мл<sup>-1</sup>  
мольное отношение  
ПФД/ТДХ 0,999

концентрация мономера	17,9 мас. %
скорость вращения во время дозирования ТДХ	190 об/мин
скорость вращения после дозирования ТДХ	190 об/мин
степень заполнения реактора	43%
двухстадийная дозировка твердого ТДХ	
отношение количеств в стадиях 1/2	30/70
начальная температура 1-ой стадии	5°C
начальная температура 2-ой стадии	15°C
время пребывания в реакторе	32 мин

Перед добавлением реагентов весь хлорид кальция растворяли в НМП. При скорости вращения 150 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости было 5,1.

#### Пример 4А

Для получения ПФТА согласно изобретению в качестве реактора использовали смеситель Дрэйса типа Т4000. Этот смеситель имел один перемешивающий механизм с восемью лопатками. Отношение длина/диаметр было около 2. Отверстие подачи ТДХ расположено в цилиндрической стене смесителя на половине расстояния между двумя концами. Реакцию полимеризации проводили в следующих условиях:

содержание хлорида кальция в НМП	$\pm 10,5$ мас. %
содержание воды в СаС12/НМП	$\pm 675$ млн <sup>-1</sup>
мольное отношение ПФД/ТДХ	0,997
концентрация мономера	11,2 мас. %
скорость вращения во время дозирования ТДХ	197 об/мин
скорость вращения после дозирования ТДХ	150 об/мин
степень заполнения реактора	43,7%
начальная температура реактора	$\pm 1$ 5°C
дозировка жидкого ТДХ	
время дозирования ТДХ	$\pm 120$ сек
время пребывания в реакторе	7 мин

При скорости вращения 197 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 3.

#### Пример 4В

Пример 4А повторили при содержании воды 350 млн<sup>-1</sup> в используемом количестве СаС1<sub>2</sub>/НМП. При скорости вращения 197 об/мин ровное кольцо жидкости образовывалось на цилиндрической стене реактора до добавления ТДХ. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1А и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера.

Измеренное значение вязкости приведено в Таблице 3.

Пример	$\eta_{\text{отн.}}$
4А	4,3
4В	5,6

Примеры 4А и 4В показывают, что крупномасштабное получение полимера ПФТА возможно по способу изобретения (емкость реактора 4 м<sup>3</sup>). Дополнительно, эти примеры показывают, что уровень  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного ПФТА зависит от качества используемого растворителя.

#### Пример 5

В смесителе Дрэйса емкостью 160л, который идентичен смесителю Дрэйса, описанному в Примере 1, в отношении перемешивающего механизма, отношения длина/диаметр и отверстия подачи ТДХ, реакцию полимеризации проводят в следующих условиях:

содержание хлорида кальция в НМП	$\pm 11 \text{ мас.}\%$
содержание воды в СаС12/НМП	$< 100 \text{ млн}^{-1}$
мольное отношение ПФД/ТДХ	0,999
концентрация мономера	12,2 мас. %
скорость вращения во время дозировки ТДХ	150 об/мин
скорость вращения после дозировки ТДХ	60 об/мин
степень заполнения реактора	75%
одноразовая дозировка твердого ТДХ	
начальная температура реакции	5°C
время пребывания в реакторе	16 мин

Перед добавлением реагентов весь хлорид кальция растворяли в НМП. После указанного времени пребывания в реакторе отбирали образец, обрабатывали его как в Примере 1 и измеряли  $\eta_{\text{отн.}}$  полученного полимера. Измеренное значение вязкости было 18,4. Это показывает, что способ изобретения делает возможным экономичное получение ПФТА высокого качества.