

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ ПОЛИАМИДА-6 К ПРОЦЕССАМ ПЕРЕРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ГОТОВОГО ПРОДУКТА

М.В. Баранников, Ю.М. Базаров

Михаил Владимирович Баранников *, Юрий Михайлович Базаров

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: newmichael2014@gmail.com *, poliamid@isuct.ru

При подготовке гранулята полиамида-6 к процессам переработки нормируются такие его свойства, как содержание низкомолекулярных соединений (НМС) (капролактама и олигомеров) и относительная вязкость. Используются 2 альтернативных способа подготовки гранулята полиамида-6 к процессам переработки: 1) в настоящее время в промышленности используется метод, состоящий из стадий водной экстракции низкомолекулярных соединений из гранул ПА-6 с последующей сушкой последних и выделением НМС из экстракционных растворов методом упаривания; 2) разрабатывается альтернативный процесс, который заключается в одновременном проведении процессов сушки и демономеризации гранулята полиамида-6. С помощью этих способов были подготовлены образцы гранулята полиамида-6 2 видов: 1) равновесный матированный гранулят промышленного производства; 2) гранулят после твердофазного дополиамидирования в среде перегретого водяного пара. Эти образцы были подвергнуты переработке с помощью метода повторного плавления, который заключается в расплавлении гранулята полиамида-6 при $T=270$ °С. Определены свойства этих образцов до и после проведения процесса переработки с помощью следующих методов: содержание низкомолекулярных соединений определено с помощью их экстракции из гранул; содержание капролактама определено с использованием метода сублимации из гранул; значение относительной вязкости определено с использованием метода вискозиметрии. Показано, что в процессе переработки гранулята полиамида-6 полимер приобретает практически одинаковые свойства вне зависимости от способа подготовки. Таким образом доказано, что процесс совмещенной сушки-демономеризации более выгоден с точки зрения энерго- и материальных затрат, чем процесс экстракции низкомолекулярных соединений из гранулята полиамида-6.

Ключевые слова: полиамид-6, капролактан, олигомеры, экстракция, совмещенная сушка-демономеризация, переработка полимеров

INFLUENCE OF METHODS OF PREPARING POLYAMIDE-6 TO PROCESSES OF TREATMENT ON PROPERTIES OF FINISHED PRODUCT

M.V. Barannikov, Yu.M. Bazarov

Mikhail V. Barannikov *, Yuri M. Bazarov

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: newmichael2014@gmail.com *, poliamid@isuct.ru

When preparing the polyamide-6 granulate for treatment processes, its properties such as the content of low-molecular compounds (caprolactam and oligomers, LMC) and relative viscosity are normalized. Two alternative methods of preparing the polyamide-6 granulate for processing are used: 1) currently, the industry uses a method consisting of stages of aqueous extraction of low-molecular compounds from PA-6 granules, followed by drying of the latter and separation of LMC from extraction solutions by evaporation; 2) an alternative process is being developed, which consists in simultaneously carrying out the drying and demonomerization of polyamide-6 granulate. Through of these methods samples of granulate of polyamide-6 of 2 kinds were prepared: 1) equilibrium matted granulate of industrial production; 2) granules after solid-phase dopolyamination in a superheated steam environment. These samples were converted by the re-melting method, which consists in melting the polyamide-6 granulate at $T = 270$ °C. The properties of these samples were determined before and after the conversion using the following methods: the content of low molecular weight compounds is determined by their extraction from granules. The content of caprolactam is determined by its sublimation from granules; the value of the relative viscosity is determined by viscometry. It is shown that during the process of conversion of the polyamide-6 granulate, the polymer acquires practically the same properties, regardless of the preparation method. Thus, it is proved that the process of combined drying-demonomerization is more advantageous in terms of energy and material costs than the process of extraction of low-molecular compounds from the polyamide-6 granulate.

Key words: Polyamide-6, caprolactam, oligomers, extraction, combined drying-demonomerization, polymers conversion

Для цитирования:

Баранников М.В., Базаров Ю.М. Влияние способов подготовки полиамида-6 к процессам переработки на свойства готового продукта. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 72–75

For citation:

Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods of preparing polyamide-6 to processes of treatment on properties of finished product. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 72–75

INTRODUCTION

At present, the most prevalent method for the preparation of polyamide-6 (PA-6) is the hydrolytic polymerization of caprolactam [1-2], consisting of stages of aqueous extraction of low molecular weight compounds (LMC) from PA-6 granules, drying [3] and the separation of LMC from extraction solutions by the evaporation method [4]. We are developing an alternative process that is combining drying and demonomerization [5-8], which can be carried out in various ways [9-11], as a method of preparing the granulate for conversion.

The main properties, normalized in the preparation of the prepared polyamide-6 granulate and affecting its processability, are the content of water-soluble LMC: caprolactam (CL) and oligomers (OL) in the prepared product, as well as its relative viscosity [12]. In the process of conversion, these parameters change due to the processes of depolymerization and dopolycondensation occurring in PA-6 granulate at elevated temperatures [13]. One of the most important problems in the production of polyamide-6 granulate is to obtain it with such a set of properties that will allow its conversion into filaments and fibers of technical and

textile use, composite materials and plastics. At present, PA-6 granules are produced for these purposes with the following parameters: relative viscosity – 2.5-3.5, LMC content in granulate – 0.6% [15].

EXPERIMENTAL METHODS

Standard methods were used to determine the properties of PA-6 granulate [16].

For preparation, as well as for determining the LMC content, samples of PA-6 granulate were extracted with distilled water at $T = 100$ °C for 10 h with the bath module 1:100. The polymer was then dried to a constant weight and the LMC content was calculated from the polymer mass difference before and after extraction.

The relative viscosity of the solution of the polymer in H_2SO_{4c} (concentration of 1 gram of PA-6 per 100 ml of acid) was determined in the viscometer at a temperature of (20 ± 0.1) °C. The relative viscosity was calculated as the ratio of the expiration time of the polymer solution to the expiration time of the pure solvent. To determine the content of caprolactam, samples of granulate PA-6 were sublimated at a residual pressure of ~66 Pa and a temperature of 150 °C for 360 min.

The CL concentration was calculated from the difference in the mass of the absolutely dry polymer before and after sublimation.

The process of combined drying-demonomerization was carried out on an experimental installation of laboratory scale in a stream of inert gas-nitrogen at a definite temperature [17].

Re-melting was carried out in glass ampoules filled with prepared PA-6 granulate for 15 min at $T = 270 \pm 0.1^\circ\text{C}$ [18].

RESULTS AND DISCUSSION

Properties of the initial (I-II) and prepared for conversion (1-6) samples of PA-6 granulate are presented in Table 1.

Table 1

Properties of samples of PA-6 granulate after preparation of polymer for conversion

Таблица 1. Свойства образцов гранулята ПА-6 после подготовки полимера к процессам переработки

Granulate	[CL], %	[LMC], %	[OL], %	η_{rel}
Init I	6.63 ± 0.22	9.37 ± 0.03	2.74 ± 0.03	2.24 ± 0.02
1		0.32 ± 0.10	0.32 ± 0.10	2.29 ± 0.02
2		0.20 ± 0.10	0.20 ± 0.10	2.34 ± 0.02
3	0.46 ± 0.05	0.96 ± 0.11	0.50 ± 0.11	2.81 ± 0.01
4	0.50 ± 0.02	1.30 ± 0.10	0.80 ± 0.10	2.77 ± 0.02
Init II	3.35 ± 0.23	4.95 ± 0.03	1.60 ± 0.03	2.47 ± 0.02
5	0.46 ± 0.05	1.11 ± 0.03	0.65 ± 0.03	2.85 ± 0.01
6	0.40 ± 0.05	1.60 ± 0.40	1.20 ± 0.40	2.69 ± 0.01

Initial samples: Init I - samples of the equilibrium matted PA-6 granulate produced by "KuibyshevAzot" [19]. Init II - samples of PA-6 granulate after solid phase dopolyamidation in a superheated steam environment [20]

Prepared samples: 1, 2 - extracted samples of the equilibrium matted PA-6 granulate produced by "KuibyshevAzot"; 3, 4 - samples after the process of

combined drying-demonomerization of the equilibrium matted PA-6 granulate produced by "KuibyshevAzot"; 5, 6 - samples after solid phase dopolyamidation in a superheated steam environment and combined drying-demonomerization of PA-6 granulate

Prepared samples of PA-6 granulate were processed by re-melting. Properties of the samples of PA-6 granulate after carrying out the re-melting are presented in Table 2.

Table 2

Properties of samples of PA-6 granulate after re-melting ($T = 270^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ min)

Таблица 2. Свойства образцов гранулята ПА-6 после проведения повторного плавления ($T=270^\circ\text{C}$, $\tau=15$ мин)

Granulate	[CL], %	[LMC], %	[OL], %	η_{rel}
1	1.66 ± 0.14	2.53	0.87	2.40 ± 0.01
2	2.19	3.11	0.92	2.48 ± 0.01
3	1.33 ± 0.01	2.08	0.75	2.94 ± 0.01
4	1.14 ± 0.01	2.53	1.39	2.87 ± 0.01
5	1.20	2.61	1.41	2.95 ± 0.02
6	0.66 ± 0.09	2.25 ± 0.35	1.59 ± 0.35	2.79 ± 0.02

These data show that irrespective of the method of preparing the PA-6 granulate for conversion, by restoring the "cycle-chain" equilibria (on which the LMC content in the polymer depends) and the amide equilibria (on which its relative viscosity depends), in the polymer the same amounts of LMS are accumulated and the relative viscosity increases to values that correspond to the current requirements for filaments and fibers obtained during the conversion of PA-6. Thus, the application of the process of combined drying-demonomerization will make it possible to exclude the energy- and material-intensive stages of preparation of PA-6 granulate designated above from the modern technological scheme for conversion into prepared materials.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. В 2-х ч. Ч.1. *Хим. вол.* 2003. № 5. С. 15-19.
2. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. В 2-х ч. Ч. 2. *Хим. вол.* 2003. № 6. С. 9-14.
3. Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Прогнозирование рациональных режимно-технологических параметров процесса сушки гранулированного поликапроамида. *Вестн. Саратов. гос. тех. ун-та.* 2011. Т. 4. № 4. С. 106-109.
4. Базаров Ю.М., Хромова Т.А., Садивский С.Я., Кофман О.И. Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию.

REFERENCES

1. Mizerovsky L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. Prospects for perfecting production technology for polycapromamide used in production of textile and industrial fibres. Part I. *Fibre Chem.* 2003. V. 35. N 5. P. 329-335.
2. Mizerovsky L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. Prospects for perfecting production technology for polycapromamide used in production of textile and industrial fibres. Part II. *Fibre Chem.* 2003. V. 35. N 6. P. 329-335.
3. Lipin A.A., Lipin A.G., Kirillov D.V. Prediction of rational mode-technological parameters of drying process of granulated polycapromamide. *Vestn. Saratov. Gos. Tekh. Un-ta.* 2011. V. 4. N 4. P. 106-109 (in Russian).
4. Bazarov Yu.M., Khromova T.L., Sadivskii S.Y., Koifman O.I. Composition and properties of caprolactam oligomers from extraction waters directed to regeneration. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 65-68 (in Russian).

- Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 65-68.
5. **Липин А.А.** Моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации гранулированного поликапроамида. *Вестн. Тамб. гос. тех. ун-та.* 2011. Т. 7. № 2. С. 397-402.
 6. **Липин А.А., Липин А.Г., Баранников М.В.** Кинетика демономеризации полиамида-6 в токе инертного газа. *Совр. наукоемкие техн. Рег. прил.* 2016. № 2. С. 91-98.
 7. **Липин А.А.** Математическая модель периодического процесса сушки-демономеризации полиамида-6. *Мат. мет. в техн. и техн. - ММТТ.* 2014. Т. 68. № 9. С. 20-22.
 8. **Базаров Ю.М., Баранников М.В., Кофман О.И.** Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 47-50.
 9. **Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В.** Моделирование процесса сушки и демономеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 85-88.
 10. **Липин А.А., Липин А.Г.** Математическое моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации полиамида-6 в противоточном аппарате. *Усп. в хим. и хим. техн.* 2011. Т. 25. № 10 (126). С. 99-103.
 11. **Липин А.А., Липин А.Г., Базаров Ю.М., Баранников М.В., Мизеровский Л.Н.** Расчетно-экспериментальное исследование совмещенного процесса сушки и демономеризации полиамида-6 в аппарате периодического действия. *Теор. осн. хим. тех.* 2017. Т. 51. № 3. С. 315-322.
 12. **Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н.** Принципиальное совершенствование технологии получения полиамида-6, используемого в производстве нитей. *Энциклопедия инж.-хим.* 2008. № 9. С. 20-31.
 13. **Кудряшов Г.И., Носов М.П., Волохина А.В.** Полиамидные волокна. М.: Химия. 1976. 264 с.
 14. **Николаев А.Ф., Крыжановский А.В., Бурлов В.В.** Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 544 с.
 15. **Платонов Е.К., Ступа В.И., Ступа М.В.** Современные направления аппаратного оформления процессов полимеризации, экстракции и сушки поликапроамида. Техника для химволокна: Сборник материалов международной научно-практической конференции. Чернигов. ОАО «Химтекстильмаш». 2001. С. 170-180.
 16. **Сутягин В.М., Ляпков А.А.** Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: Изд. Томск. политехн. ун-та. 2008. 130 с.
 17. **Баранников М.В., Базаров Ю.М.** Патент РФ № 2640657. 2018.
 18. **Исаева В.И., Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н., Захаров Е.Ю., Колобков А.С.** Низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама. Синтез и переработка опытных партий полимера в комплексные нити. *Хим. вол.* 2011. № 1. С. 67-71.
 19. **Фишман К.Е., Хрузин Н.А.** Производство капронового шелка. М.: Химия. 1976. 312 с.
 20. **Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н.** Твердофазный синтез полиамида-6. *Хим. вол.* 2006. № 4. С. 40-48.
 5. **Lipin A.A.** Simulation of the combined processes of drying and demonomerization of granulated polycaproamide. *Vestn. Tambov. Gos. Tech. Un-ty.* 2011. V. 7. N 2. P. 397-402 (in Russian).
 6. **Lipin A.A., Lipin A.G., Barannikov M.V.** Kinetics of polyamide-6 demonomerization in inert gas flow. *Sovr. Nauk. Tekhnol. Reg. Pril.* 2016. N 2. P. 91-98 (in Russian).
 7. **Lipin A.A.** Mathematical model of the periodic drying-demonomerization process of polyamide-6. *Mat. Met. Tekh. Tekhnol. - MMTT.* 2014. V. 68. N 9. P. 20-22 (in Russian).
 8. **Bazarov Yu.M., Barannikov M.V., Koifman O.I.** Investigation of thermal processes occurring at heating solutions of caprolactam and its cyclic oligomers in amorphous areas of polyamide-6. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 59. N 7. P. 47-50 (in Russian).
 9. **Lipin A.A., Lipin A.G., Kirillov D.V.** Simulation of the process of drying and demonomerization of polyamide in a fluidized layer apparatus. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 2. P. 58-88 (in Russian).
 10. **Lipin A.A., Lipin A.G.** Mathematical modeling of the combined processes of drying and demonomerization of polyamide-6 in a counterflow apparatus. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 25. N 10 (126). P. 99-103 (in Russian).
 11. **Lipin A.A., Lipin A.G., Bazarov Yu.M., Barannikov M.V., Mizerovsky L.N.** Calculation-experimental investigation of the combined process of drying and demonomerization of polyamide-6 in a periodic action apparatus. *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 51. N 3. P. 315-322 (in Russian).
 12. **Bazarov Yu.M., Mizerovsky L.N.** The principal improvement of the technology of polyamide-6 production, used in the fibres production. *Encycl. Ing.-Khim.* 2008. N 9. P. 20-31 (in Russian).
 13. **Kudryashov G.I., Nosov M.P., Volokhina A.V.** Polyamide fibres. M.: Khimiya. 1976. 264 p. (in Russian).
 14. **Nikolaev A.F., Kryzhanovskiy A.V., Burlov V.V.** Technology of polymer materials. SPb.: Professiya. 2008. 544 p. (in Russian).
 15. **Platonov E.K., Stupa V.I., Stupa M.V.** Modern ways of hardware design of processes of polymerization, extraction and drying of polycaproamide. Techniques for chemical fibers: Coll. of the International Scientific and Practical Conference. Chernigov. OJSC "Khimtekstil'mash". 2001. P. 170-190 (in Russian).
 16. **Sutyagin V.M., Lyapkov A.A.** Physical-chemistry methods of polymers investigation. Tomsk: Izv. Tomsk. Polytekh. Un-ty. 2008. 130 p. (in Russian).
 17. **Barannikov M.V., Bazarov Yu.M.** RF Patent N 2640657. 2018 (in Russian).
 18. **Isaeva V.I., Bazarov Yu.M., Mizerovsky L.N., Zakharov E.Yu., Kolobkov A.S.** Low-temperature hydrolytic polymerization of caprolactam. Synthesis and processing of experimental batches of polymer into filament yarns. *Fibre Chemistry.* 2011. V. 3. N 1. P. 80-85.
 19. **Fishman K.E., Khruzin N.A.** Production of capron silk. M.: Khimiya. 1976. 312 p. (in Russian).
 20. **Bazarov Yu.M., Mizerovsky L.N.** Solid-phase synthesis of polyamide-6. *Khim. Vol.* 2006. N 4. P. 40-48 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.01.2018
Принята к опубликованию 05.03.2018

Received 16.01.2018
Accepted 05.03.2018