

Ю.М. Базаров, Т.Л. Хромова, С.Я. Садивский, О.И. Койфман

Юрий Михайлович Базаров (✉), Оскар Иосифович Койфман

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

E-mail: poliamid@isuct.ru (✉)

Татьяна Леонидовна Хромова, Сергей Ярославович Садивский

ОАО «КуйбышевАзот», ул. Новозаводская, 6, Тольятти, Российская Федерация, 445007

E-mail: khromovatl@kuazot.ru, sadivskysy@kuazot.ru

СОСТАВ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ КАПРОЛАКТАМА ИЗ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ВОД, НАПРАВЛЯЕМЫХ НА РЕГЕНЕРАЦИЮ

Результаты анализа экстракционной воды, образующейся на различных стадиях концентрирования растворов в процессе их регенерации при получении полиамида-6 на ОАО «КуйбышевАзот», позволили рекомендовать такие составы реакционных смесей, направляемых на полимеризацию, содержание олигомеров в которых соответствует их равновесным значениям в полимере и снизить температуру проведения процесса концентрирования экстракционной воды, используя экологически безопасный теплоноситель – перегретый пар.

Ключевые слова: капролактамы, олигомеры, полиамид-6, экстракционная вода, регенерация, температура гомогенизации, температура расслоения

Yu.M. Bazarov, T.L. Khromova, S.Ya. Sadivskiy, O.I. Koifman

Yury M. Bazarov (✉), Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of High Molecular Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: poliamid@isuct.ru (✉)

Tatiana L. Khromova, Sergey Ya. Sadivsky

OJSC “KuibyshevAzot”, Novozavodskaya str., 6, Tolyatti, Russia, 445007

E-mail: khromovaTL@kuazot.ru, SadivskySY@kuazot.ru

COMPOSITION AND PROPERTIES OF CAPROLACTAM OLIGOMERS OBTAINED FROM EXTRACTION WATER DIRECTED TO REGENERATION

The analysis results of the extraction water forming at various steps of the solutions concentration in a process of its regeneration at the production of PA-6 at JSC "KuibyshevAzot" allowed to recommend such compositions of reaction mixtures, directed to polymerization, the content in which of OL corresponds to their equilibrium values in a polymer and to reduce the temperature of carrying out of concentrating the extraction water using an environmentally safe heat carrier that is superheated steam.

Key words: caprolactam, oligomers, polyamide-6, extraction water, regeneration, homogenization temperature, segregation temperature

Полиамид-6 (ПА-6), получаемый высокотемпературной гидролитической полимеризацией капролактама (КЛ), содержит, как известно, значительные количества непрореагировавшего КЛ и циклических олигомеров (ОЛ).

Последние обладают весьма низкой растворимостью в растворах КЛ, а достигнув предела насыщения при данной температуре, выпадают в осадок, образуя механическую взвесь в экстракционной воде. При циркуляции растворов ОЛ постепенно оседают на стенках трубопроводов, фильтров, выпарных аппаратов, нарушая тем самым непрерывность технологического процесса синтеза полимера и подготовки его к формованию нитей [1].

Технологический процесс регенерации ОЛ из экстракционных вод состоит из концентрирования растворов, представляющих собой смесь КЛ, ОЛ и деполимеризации последних [2].

Данная работа направлена на исследование состава и свойств компонентов экстракционной воды и продуктов ее регенерации. Поскольку экстракционные воды подвергаются ступенчатому выпариванию с целью возвращения КЛ и ОЛ в технологический процесс синтеза ПА-6, практически важным является получение экспериментальных данных об изменении состава экстракционной воды по стадиям процесса концентрирования.

Нами были отобраны пробы из сборника экстракционной воды и сепараторов 1, 2 и 3 ступеней отделения регенерации ОАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти. Количественный анализ экстракта ПА-6 на содержание КЛ и ОЛ был выполнен с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии согласно методике [3].

В табл. 1 суммированы результаты анализов экстракционной воды, являющиеся средним из трех параллельных проб, взятых через 5 сут.

Таблица 1

Результаты анализа экстракционной воды по стадиям технологического процесса методом жидкостной хроматографии

Table 1. The results of extraction water analysis on steps of process by liquid chromatography

№ п/п	Место отбора пробы	[КЛ], мас. %	[ОЛ], мас. %	[вода], мас. %
1	Сборник экстракционной воды	24,1±1,0	1,99±0,03	73,9±1,0
2	Сепаратор 1 ступени	31,9±3,7	2,73±0,08	65,4±4,4
3	Сепаратор 2 ступени	42,7±0,6	3,48±0,06	53,0±0,5
4	Сепаратор 3 ступени	83,3±0,6	6,57±0,39	10,1±0,6

Состав ОЛ, находящихся в экстракционной воде, определяли методом, указанным выше [3], а экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав олигомеров, находящихся в экстракционной воде

Table 2. The composition oligomers in the extraction water

Олигомер	Концентрация, мас. %
Димер	42,9 ± 1,3
Тример	2,8 ± 0,2
Тетрамер	27,0 ± 0,7
Пентамер	17,3 ± 0,4
Гексамер	7,31 ± 0,04
Гептамер	2,2 ± 0,1
Октамер	0,42 ± 0,07
Нонамер	0,12 ± 0,00

Из табл. 2 следует, что в составе ОЛ содержится набор продуктов различной степени полимеризации, но большую часть составляют димеры, тетрамеры, пентамеры и гексамеры, а число циклов с $n = 8-9$ крайне мало.

Растворенный в смеси фенол-вода осадок капролактама-олигомерного концентрата после второй ступени регенерации, освобожденный от капролактама сублимацией в вакууме [4], содержит $(4,08 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$ г-экв/г аминогрупп, а растворенный в бензиловом спирте – $(3,86 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$ г-экв/г карбоксильных групп [5], что хорошо согласуется с данными немецких исследователей [6], которые характеризовали эти продукты как циклические олигомеры КЛ.

Принимая во внимание факт крайне низкой растворимости ОЛ в воде и КЛ [7], необходимо с технологической точки зрения изучить растворимость ОЛ в смесях, поступающих на полимеризацию. Для этого необходимо иметь такие составы реакционных смесей, которые при определенной температуре будут неограниченное время гомогенны.

Как было определено ранее [3], равновесный ПА-6, полученный на линии ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, содержит 2,2-2,3% масс. ОЛ. Приготовление реакционной смеси, направляемой на полимеризацию, с заведомо равновесным содержанием ОЛ из раствора после 3 ступени концентрирования и товарного КЛ позволило бы сократить расход последнего, затрачиваемого на образование равновесного количества ОЛ в полимере. Поэтому для изучения свойств растворов реакционных смесей были приготовлены следующие составы (табл. 3).

Таблица 3

Свойства растворов реакционных смесей

Table 3. The properties of the reaction mixtures solutions

№ п/п	Концентрация компонентов, мас. %			Температура расслоения смеси, °С	Температура гомогенизации смеси, °С
	КЛ	вода	ОЛ		
1	90	7	3	87-89	118 ± 3
2	93	4	3	87-89	117 ± 2
3	95	2	3	88-90	119 ± 1
4	97,7	1,4	0,9	52-54	119 ± 1
5	83,3	10,1	6,6	80–82	130 ± 1*

Примечание: * - данные получены при давлении ~ 3 атм
Note: * - data were obtained at the pressure of ~ 3 atm

Из данных табл. 3 видно, что в интервале температур от 88-90 до 118 ± 3 °С растворы реакционных смесей (№1-4) находятся в метастабильном состоянии. При нарушении одного из параметров этого состояния в системе появляется опалесценция, приводящая к постепенному выпадению ОЛ. Зная граничные параметры расслоения и гомогенизации реакционных смесей, можно заранее создать условия для поддержания стабильности системы за технологически приемлемое время концентрирования и транспортирования.

Анализируя данные реального состава реакционной смеси (смесь № 4), применяемого на ОАО «КуйбышевАзот», легко заметить, что температура расслоения смеси существенно ниже, чем смесей состава № 1-3 из-за низкой концентрации ОЛ в смеси. В то же время температура гомогенизации для смеси № 4 соответствует температурам гомогенизации для смесей № 1-3. Из этого следует, что для представленных концентраций ОЛ и воды в реакционных смесях температура гомогенизации не зависит от их количества.

Поскольку исследуемые растворы составов № 1-4 при температуре 118 ± 3 °С гомогенны неограниченное время, можно рекомендовать эти составы и параметры для их приготовления и транспортирования реакционной смеси на полимеризацию.

Смесь № 5 представляет собой систему, образующуюся после 3 ступени концентрирования экстракционной воды. Значительное содержание ОЛ в этой смеси определяет повышенную температуру гомогенизации по сравнению с другими смесями. Поддержание температуры 130-140 °С после 3 ступени является определяющим условием стабильности системы для транспортирования смеси на последующие стадии деполимеризации ОЛ и приготовления реакционной смеси состава № 4. Таким образом, для приготовления реакционной смеси состава № 4 целесообразно транспортировать смесь после 3 ступени выпаривания при температуре 120-130 °С в смеситель для гомогениза-

ции с гостированным КЛ, исключая стадию деполимеризации ОЛ.

Использование таких реакционных смесей позволяет проводить регенерацию экстракционной воды, исключая деполимеризацию ОЛ, что значительно упрощает технологический процесс и улучшает качество регенерированных продуктов (КЛ и ОЛ), возвращаемых в производство.

Для подтверждения правильности этих рекомендаций в табл. 4 приведены результаты анализов пяти образцов ПА-6, полученных гидролитической полимеризацией КЛ при 250 °С в течение 16 ч в присутствии 1% масс. воды. Первый образец получен из гостированного КЛ, а последующие четыре – из смеси гостированного КЛ и 2,5% масс. равновесной смеси олигомеров. Общее количество низкомолекулярных соединений (НМС) в образцах ПА-6 определялось методом экстракции кипящей водой, а количество свободного КЛ – методом сублимации в вакууме [4]. Относительная вязкость раствора ПА-6 (1 г на 100 мл растворителя) в 95%-ной H₂SO₄ определялась при 20 °С.

Таблица 4

Некоторые характеристики ПА-6, полученного из гостированного КЛ и его смеси с 2,5 % масс. ОЛ

Table 4. Some characteristics of PA-6 obtained from standart CL and its mixture with 2.5% by weight of OL

№ п/п	[НМС], % мас.	[КЛ], % мас.	[ОЛ], % мас.	η _{отн}	
				до экс- тракции	после экс- тракции
1	10,1±0,2	7,7±0,1	2,4±0,1	1,90	2,12
2	10,4±0,2	7,7±0,1	2,7±0,1	1,95	2,10
3	10,5±0,2	7,6±0,1	2,9±0,1	1,91	2,08
4	10,3±0,2	7,4±0,1	2,9±0,1	1,92	2,12
5	10,6±0,2	7,4±0,2	3,2±0,2	1,90	2,07
Среднее	10,4±0,2	7,5±0,1	2,9±0,1	1,92	2,09

Примечание: в первой строке приведены данные для ПА-6 из гостированного КЛ, а в остальных данные для четырёх независимых синтезов ПА-6 из смеси гостированного КЛ и 2,5 % мас. олигомеров

Note: in the first line the data for the PA-6 from standart CL are showed, and the other data are showed for four independent synthesis of PA-6 from mixture of standart CL and 2.5% by weight oligomers

Как можно видеть, параметры всех пяти образцов ПА-6 идентичны и, следовательно, из присутствующих в последних четырех образцах 2,9 ± 0,2% мас. ОЛ только 0,4% образовались из взятого в реакцию КЛ, что соответствует росту степени его превращения в линейные цепи на ~2,5%.

Поскольку речь идет о добавлении именно равновесного количества олигомеров, то это означает полный возврат водорастворимых фракций ПА-6 в процесс получения товарного полимера, то

есть создание замкнутого цикла по КЛ и ОЛ в производстве ПА-6.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ экстракционной воды, получаемой на различных стадиях концентрирования растворов в процессе их регенерации.

Получены данные по расслоению и гомогенизации растворов реакционных смесей, позволяющие рекомендовать проведение процесса концентрирования экстракционной воды при температурах 120-130 °С для создания более мягких

условий проведения процесса регенерации экстракционной воды и повышения качества КЛ и ОЛ.

Показано, что использование реакционной смеси с равновесным содержанием ОЛ приводит к полному возврату водорастворимых фракций в процесс синтеза ПА-6 и создание замкнутого производственного цикла по КЛ и ОЛ.

Проведение процесса регенерации при более низких температурах позволит заменить высококипящий органический теплоноситель (динил) на экологически безопасный – перегретый пар.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кондрашова Г.С., Семёнов А.С., Лукашик В.Р., Иванова Т.И.** // Сб. науч. тр. третьей Белорусской науч.-практ. конф. «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси (Химволокна-2006)». Могилёв. 2006. С. 203-206.
2. **Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Серков А.Т., Купинский Р.В.** Производство шинного корда. М.-Л.: Химия. 1984. 480 с.
3. **Базаров Ю. М., Хромова Т.Л., Садивский С.Я.** // Хим. волокна. 2014. № 2. С. 38-44.
4. **Базаров Ю.М.** Исследование устойчивости волокнообразующего поликапроамида к деполимеризации. Дис. ... к.т.н. Иваново: ИХТИ. 1980. 132 с.
5. Аналитический контроль производства синтетических волокон: Справочное пособие / Под ред. А.С. Чеголи и Н.М. Кваша. М.: Химия. 1982. 256 с.
6. **Zahn H.** // Andrew Chem. 1957. N 69. P. 270.
7. **Hermans P.H.** // Nature. 1956. V. 177. N 499. P. 126-138.

REFERENCES

1. **Kondrashova G.S., Semenov A.S., Lukashik V.P., Ivanova T.I.** // Coll. of scientific works of the third Belarusian scientific-practical. conf. "Scientific and technical problems of development of the production of chemical fibers in Belarus (Khimvolokno-2006)". Mogilev. 2006. P. 203-206 (in Russian).
2. **Konkin A.A., Kudryavtsev G.I., Serkov A.T., Kupinskiy R.V.** Production of tire cord. M.-L.: Khimiya. 1984. 480 p. (in Russian).
3. **Bazarov Y.M., Khromova T.L., Sadvitskiy S.Ya.** // Khim. Volokna. 2014. N 2. P. 38-44 (in Russian).
4. **Bazarov Yu.M.** Investigation of the stability of the fiber-polycaproamide to depolymerization. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo: ICT. 1980. 132 p. (in Russian).
5. Analytical control of the production of synthetic fibers: A Reference Guide. / Ed. by A.S. Chegolya and N.M. Kvasha. M.: Khimiya. 1982. 256 p. (in Russian).
6. **Zahn H.** // Andrew Chem. 1957. N 69. P. 270.
7. **Hermans P.H.** // Nature. 1956. V. 177. N 499. P. 126-138.

Поступила в редакцию 22.01.2016 г.

Принята к опубликованию 01.03.2016 г.