

**М.В. Баранников, Ю.М. Базаров, Т.С. Усачева, О.И. Койфман**

Михаил Владимирович Баранников (✉), Юрий Михайлович Базаров, Тамара Сергеевна Усачева, Оскар Иосифович Койфман  
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: newmichael2014@gmail.com (✉), poliamid@isuct.ru, u-tamara@isuct.ru, president@isuct.ru

### **ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПА-6 ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ**

*В работе выполнено фракционирование ПА-6, полученного при температуре ниже температуры его плавления. Нефракционированные образцы и фракции полимера исследованы методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что на первой стадии синтеза образуется полимер с преимущественно линейным строением макромолекул и высокими показателями термических свойств, в ходе второй ступени синтеза возрастают молекулярная масса полимера и его термические свойства, а последующая сушка-демономеризация сопровождается дальнейшим увеличением молекулярной массы полиамида.*

**Ключевые слова:** полиамид-6 (ПА-6), растворы полимеров, определение молекулярной массы ПА-6, получение ПА-6

**M.V. Barannikov, Yu.M. Bazarov, T.S. Usacheva, O.I. Koifman**

Mikhail V. Barannikov (✉), Yuri M. Bazarov, Tamara S. Usacheva, Oscar I. Koifman  
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000  
E-mail: newmichael2014@gmail.com (✉), poliamid@isuct.ru, u-tamara@isuct.ru, president@isuct.ru

### **CHANGING SOME PA-6 PROPERTIES AT ITS SYNTHESIS BELOW MELTING POINT**

*This paper presents the fractionation of PA-6 obtained at temperature below its melting point. Unfractionated samples and polymer fractions were studied by viscosimetry, thermogravimetry (TG, DTG) and differential scanning calorimetry (DTA). It was shown that at the first step of synthesis the polymer is formed with a predominantly linear structure and high parameters of thermal properties. At the second synthesis step the molecular weight of the polymer and its thermal properties increase and subsequent demonomerization-drying is accompanied by a further increase in the polyamide molecular weight.*

**Key words:** polyamide-6 (PA-6), polymer solutions, PA-6 molecular weight determination, PA-6 preparation

Синтез полиамида-6 (ПА-6), осуществляемый в промышленности по методу гидролитической полимеризации капролактама, имеет определенные недостатки, некоторые рассматриваются, например, в работе [1]. Гранулы получаемого по этому методу полимера имеют большой разброс по молекулярной массе [2], а также содержат в своём составе нелинейные структуры, являющиеся результатом побочных реакций дезаминирования и декарбоксилирования [3]. Одним из вариантов решения проблем синтеза ПА-6 является его получение при температурах ниже температуры плавления [4]. Наряду с техническими и технологическими преимуществами этого варианта можно ожидать и улучшение качества полимера.

В данной работе прослежено изменение некоторых свойств ПА-6 при его постадийном синтезе, а именно: получение форполимера, его твердофазное дополиамидирование и сушка-демономеризация. Полимер после каждой стадии был подвергнут фракционированию из раствора в концентрированной серной кислоте осторожным осаждением водой. Каждая фракция была тщательно промыта до нейтральной реакции в промывных водах по метилоранжу, высушена и исследована методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Вискозиметрические исследования проводили в растворе ПА-6 в серной кислоте плотностью  $1,832 \text{ г/см}^3$  при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  [5], по их результатам рассчитывали характеристическую вязкость  $[\eta]$  и константу Хаггинса  $K_H$  по методу наименьших квадратов в программе Origin. Молекулярную массу (ММ) рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка –Куна при следующих постоянных:  $\kappa = 12 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,67$  [6].

Исследование фазовых переходов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F 1 фирмы Netzsch. Образец помещался в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Навески образца составляли до 10 мг. Измерения проводились в токе аргона, скорость потока газа составляла 15 мл/мин. Нагрев образцов выполнялся со скоростью  $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводились относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Калибровка калориметра была выполнена измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от  $-86$  до  $476 \text{ }^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения температуры образцов была равна  $0,1$  градуса, чувствительность к тепловому потоку составляла до  $4 \text{ мкВ/мВт}$ . Об-

разцы полимера подвергались нагреву дважды. В первом нагреве до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (без плавления полимера) снимались механические напряжения и удалялись летучие вещества (в основном вода), которые сильно искажали диаграмму ДСК. Для анализа использовали результаты второго нагрева образцов. Типичная кривая, получаемая при ДСК-исследованиях, представлена на рис. 1.

Термогравиметрические исследования выполнены на микротермовесах TG 209 F 1 фирмы Netzsch в токе аргона, скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Погрешность в определении убыли массы составила  $1 \cdot 10^{-4}$  мг. Нагрев образцов выполнялся со скоростью  $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Типичные кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ представлены на рис. 2.

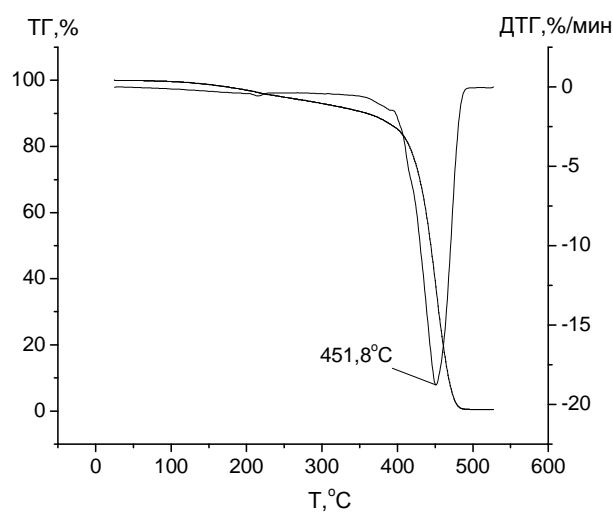


Рис. 1. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для нефракционированного форполимера

Fig. 1. Curves of mass loss and DTG of mass loss rates at heating polyamide 6 in argon flow for unfractionated prepolymer

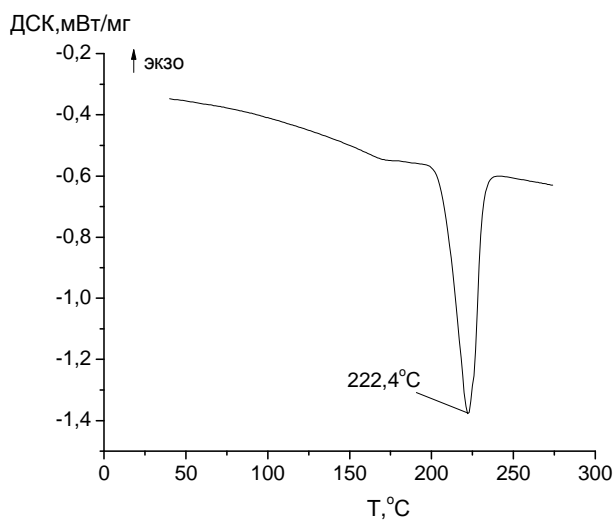


Рис. 2. Результаты ДСК-исследований нефракционированного форполимера

Fig. 2. The results of the DSC investigations of unfractionated prepolymer

Результаты вискозиметрических исследований форполимера и его фракций представлены в табл. 1, результаты ТГ, ДТГ и ДСК-исследований нефракционированного полимера и его 1-ой фракции – в табл. 2.

Результаты табл. 1 показывают, что нефракционированный полимер имеет высокие значения константы  $K_H$ , которая, как принято считать [6], отражает наличие нелинейных структур и является исходной величиной для определения параметра химической неоднородности  $D$ , вычисляемого из соотношения:

$$D = K_H - 0,25,$$

где  $K_H$  – константа Хаггинса, 0,25 – константа Хаггинса образца со строго линейными цепями.

Результаты ТГ, ДТГ и ДСК исследований, суммированные в табл. 2, а именно: начальные температуры плавления, начальные температуры разложения, однако, не подтверждают высокую степень разветвленности полимера. Кроме того, указанные показатели для исследованного форполимера существенно выше, чем у промышленного

ПА-6 [7] производства ОАО «КуйбышевАзот». На наш взгляд, причиной подобного обстоятельства может быть образование в форполимере надмолекулярных структур, обеспечивающих ему высокие значения температур начала и конца плавления, а также повышенные значения температур разложения, поскольку образование надмолекулярных структур у разветвленного полимера гораздо проблематичнее, чем у линейного.

Таблица 1

Результаты вискозиметрических исследований форполимера ПА-6

Table 1. The results of viscometry investigations of PA-6 prepolymer

№ фракции	$[\eta]$	$K_H$	ММ
Нефракционированный полимер	0,898	0,34	19000
	0,687	0,34	13000
1	0,918	0,25	20000
	0,961	0,27	22000
2	0,913	0,25	20000
	0,986	0,25	22000

Таблица 2

Температуры стеклования ( $T_g$ ), плавления, начала разложения ( $T_{onset}$ ), температуры максимальной скорости разложения ( $T_{max}$ ) и энтальпии плавления ( $\Delta_m H$ ) для форполимера ПА-6

Table 2. The glass transition temperatures ( $T_g$ ), melting, decomposition ( $T_{onset}$ ), the maximum temperature of the decomposition rate ( $T_{max}$ ), and the melting enthalpy ( $\Delta_m H$ ) for PA-6 prepolymer

№ фракции *	$T_g, ^\circ C$	Температуры плавления, $^\circ C$			$\Delta_m H, Дж/г$	$T_{onset}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$
		начало	максимум ДСК	конец			
Нефракционированный полимер	103	207	222,4	241	73,7	424,6	451,3
1	109,8	208,8	223,7	235	120,4	410	456,2
2	106,5	202,6	224,3	236	99,3	422,2	454,3

Примечание: \*номера образцов табл. 2 соответствуют номерам образцов табл. 1

Note: \*the samples numbers of table 2 correspond to the samples numbers of table 1

Фракционирование исследуемого полимера позволило выделить только 2 фракции, что уже является косвенным подтверждением его узкого молекулярно-массового распределения. В целом, все показатели обеих фракций весьма близки к соответствующим значениям нефракционированного форполимера: они начинают и заканчивают плавиться при более высоких температурах, чем образец промышленного ПА-6 производства ОАО «КуйбышевАзот» [7]. Значения  $K_H$  для фракционированных образцов соответствуют строго линейным полимерным цепям.

Для образца 1 (табл. 1, 2) с молекулярной массой 22000 фиксируется температура стеклования, равная 93,1  $^\circ C$ , что значительно выше температуры 57,3  $^\circ C$ , указанной в литературе [8]. Известно, что температура стеклования определяет верхний предел теплостойкости полимера, таким образом следует констатировать, что низкотемпе-

ратурный синтез способствует образованию в форполимере структур, приводящих к повышению его термических свойств, что, однако, требует дальнейшего подтверждения.

Твердофазное дополиамидирование форполимера изменяет его свойства, что показано в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты вискозиметрических исследований ПА-6 после твердофазного дополиамидирования форполимера

Table 3. The results of viscometry investigations of PA-6 after solid phase add polyamidation of prepolymer

№ фракции	$[\eta]$	$K_H$	ММ
Нефракционированный полимер	1,041	0,30	24000
	0,969	0,25	21000
1	1,172	0,30	28000
	1,193	0,27	29000
2	1,037	0,25	24000
	0,983	0,27	22000

**Таблица 4**

Температуры стеклования ( $T_g$ ), плавления, начала разложения ( $T_{onset}$ ), температуры максимальной скорости разложения ( $T_{max}$ ) и энтальпии плавления ( $\Delta_m H$ ) для ПА-6 после твердофазного дополиамидирования форполимера ПА-6

**Table 4. The glass transition temperatures ( $T_g$ ), melting, decomposition ( $T_{onset}$ ), the maximum temperature of the decomposition rate ( $T_{max}$ ), and the melting enthalpy ( $\Delta_m H$ ) for PA-6 after solid phase add polyamidation of PA-6 prepolymer**

№ фракции*	$T_g$ , °C	Температуры плавления, °C			$\Delta_m H$ , Дж/г	$T_{onset}$ , °C	$T_{max}$ , °C
		начало	максимум ДСК	конец			
Нефракционированный полимер		208,9	225,6	260	112,1	420,3	451,8
1	100,9	209,6	222,7	232	111,3	424	454,2
2	106,7	196,6	227,2	239	105,3	422,9	453,3

Примечание: \* номера образцов табл. 4 соответствуют номерам образцов табл. 3

Note: \* the samples numbers of table 4 correspond to the samples numbers of table 3

Как показывают проведенные исследования, в результате твердофазного дополиамидирования произошло значительное увеличение молекулярной массы форполимера, при этом  $K_n$  практически не изменилась.

Результаты термических исследований образца нефракционированного полимера практически аналогичны таковым (табл. 4). Обращает внимание возрастание температуры конца плавления до 260 °C. В результате твердофазного дополиамидирования, очевидно, произошло увеличение степени кристалличности образца, о чем свидетельствует в частности увеличение энтальпии плавления  $\Delta H$ , которая возросла с 73,7 (табл. 2) до 112,1 Дж/г (табл. 4).

Фракционирование полимера после твердофазного дополиамидирования позволило выделить только две фракции, что мы связываем с узким молекулярно-массовым распределением полимера. У фракционированного ПА-6 молекулярная масса выше, чем у нефракционированного полимера, но при этом значения  $K_n$  образцов практически одинаковы. Термические свойства фракций весьма близки к результатам, полученным для форполимера (табл. 2). Обращает внимание устойчивое отсутствие регистрации температуры стеклования в области температур 47-57 °C, что, вероятно, связано с особенностями структуры полимера, формирующейся в условиях синтеза.

Следует обратить внимание на тот факт, что эта структура, очевидно, разрушается при рас-

творении полимера в концентрированной серной кислоте, однако при высаждении его структура вновь восстанавливается. Таким образом можно отметить «эффект памяти» для ПА-6, что было показано, например, в работе [9].

По окончании процесса твердофазного дополиамидирования гранулята ПА-6 в дополимеризаторе гранулят поступает в сушилку-демономеризатор.

Образец после данной стадии при фракционировании был разделен на две фракции, которые были подвергнуты вискозиметрическим исследованиям, а также исследованиям методами ТГ, ДТГ и ДСК. Результаты определений и расчетов вискозиметрических исследований приведены в табл. 5. Результаты ТГ, ДТГ и ДСК – исследование суммированы в табл. 6.

**Таблица 5**

Результаты вискозиметрических исследований ПА-6 после сушки-демономеризации гранулята ПА-6

**Table 5. The results of viscometry investigations of PA-6 after drying-demonomerization of PA-6 prepolymer**

№ фракции	$[\eta]$	$K_n$	ММ
Нефракционированный полимер	1,252	0,25	32000
	1,405	0,25	38000
1-я фракция	1,380	0,25	37000
	1,515	0,25	42000
2-я фракция	1,355	0,25	36000
	1,199	0,25	30000

**Таблица 6**

Температуры стеклования ( $T_g$ ), плавления, начала разложения ( $T_{onset}$ ), температуры максимальной скорости разложения ( $T_{max}$ ) и энтальпии плавления ( $\Delta_m H$ ) для гранулята ПА-6

**Table 6. The glass transition temperatures ( $T_g$ ), melting, decomposition ( $T_{onset}$ ), the maximum temperature of the decomposition rate ( $T_{max}$ ), and the melting enthalpy ( $\Delta_m H$ ) for PA-6 granulate**

№ фракции*	$T_g$ , °C	Температуры плавления, °C			$\Delta_m H$ , Дж/г	$T_{onset}$ , °C	$T_{max}$ , °C
		начало	максимум ДСК	конец			
Нефракционированный полимер	109,2	203,9	225,8	260	115	423,2	451,2
1	112,6	201,5	223	241	97,1	420,6	451,8
2	106,2	197,3	225,7	243	90,8	422,7	455,5

Примечание: \* номера образцов табл. 6 соответствуют номерам образцов табл. 5

Note: \* the samples numbers of table 6 correspond to the samples numbers of table 5

Как и ранее, фракционирование образца позволило выделить только две фракции, которые имеют весьма близкие значения как молекулярных масс, так и показателей  $K_n$ , соответствующих

строго линейному полимеру. Отметим, что в процессе сушки – демономеризации произошло существенное увеличение молекулярной массы ПА-6. Термические свойства полимера (табл.6) характеризуются некоторым возрастанием по отношению к образцам после твердофазного дополиамидирования, что, очевидно, связано с повышением степени кристалличности полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. // Хим. волокна. 2003. № 5. С. 15-19.
2. Базаров Ю.М., Силантьева В.Г., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 2008. № 5. С. 26-27.
3. Рейниш Г., Гольке У. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 372-379.
4. Базаров Ю.М., Ценин А.Ю., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 1998. № 2. С. 15-18.
5. Пакшвер А.Б. Контроль производства химических волокон. М.: Химия. 1967. 293 с.
6. Павлов В.А., Фильберг Д.В., Краснов Е.П. // Хим. волокна. 1976. № 5. С. 19-21.
7. Баранников М.В., Базаров Ю.М., Усачёва Т.С., Коифман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 43-46.
8. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 320 с.
9. Усачёва Т.С., Базаров Ю.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып.7. С. 59-61.

Таким образом, низкотемпературный синтез ПА-6 позволил получить высокомолекулярный полимер со строго линейными макромолекулами, что имеет первостепенное значение для процесса формования и получения на его основе нитей с повышенными физико-механическими показателями.

#### REFERENCES

1. Mizerovskiy L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. // Khim. Volokna. 2003. N 5. P. 15-19 (in Russian).
2. Bazarov Yu.M., Silantieva V.G., Mizerovskiy L.N. // Khim. Volokna. 2008. N 5. P. 26-27 (in Russian).
3. Reynish G., Golke U. // Polymer Science. A. 1973. V. 15. N 2. P. 372-379.
4. Bazarov Yu.M., Tsenin A.Yu., Mizerovskiy L.N. // Khim. Volokna. 1998. N 2. P. 15-18(in Russian).
5. Pakshver A.B. Control of the chemical fibers production. M.: Khimiya. 1967. 293 p. (in Russian).
6. Pavlov V.A., Filbert D.V., Krasnov E.P. // Khim. Volokna. 1976. N 5. P. 19-21(in Russian).
7. Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Usacheva T.S., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 43-46 (in Russian).
8. Kerber M.L., Bukanov A.M., Volfson S.I., Gorbunova I.Yu., Kandyrin L.B., Sirota A.G., Sheryshev M.A. Physical and chemical processes in the conversion of polymers. SPb.: Nauchnye osnovy and tekhnologii. 2013. 320 p. (in Russian).
9. Usacheva T.S., Bazarov Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 7. P. 59-61 (in Russian).

*Поступила в редакцию 18.12.2015  
Принята к печати 04.03.2016*