

Для цитирования:

Баранников М.В., Базаров Ю.М., Койфман О.И. Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 47–50.

For citation:

Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Koifman O.I. Investigation of thermal processes occurring at heating of caprolactam solutions and its cyclic oligomers in amorphous areas of polyamide-6. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 47–50.

УДК 544.35:678

М.В. Баранников, Ю.М. Базаров, О.И. Койфман

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ РАСТВОРОВ КАПРОЛАКТАМА И ЕГО ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В АМОРФНЫХ ОБЛАСТЯХ ПОЛИАМИДА-6

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы образцы капролактама и гранулята полиамида-6 различного состава, подготовленные методами сушки, сублимации и экстракции. На основе данных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлен температурный интервал для проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации гранулята полиамида-6.

Ключевые слова: полиамид-6, капролактама, олигомеры

M.V. Barannikov, Yu.M. Bazarov, O.I. Koifman

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

INVESTIGATION OF THERMAL PROCESSES OCCURRING AT HEATING OF CAPROLACTAM SOLUTIONS AND ITS CYCLIC OLIGOMERS IN AMORPHOUS AREAS OF POLYAMIDE-6

Samples of caprolactam and polyamide-6 granules of different composition prepared by drying methods, sublimation and extraction were investigated by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The temperature range for the process of de-monomerization-drying of polyamide-6 granules was determined on the basis of the thermogravimetry and differential scanning calorimetry data of submitted samples.

Key words: polyamide-6, caprolactam, oligomers

ВВЕДЕНИЕ

Полиамид-6 (ПА-6), получаемый гидролитической полимеризацией капролактама (КЛ) при 250-280 °С, содержит, как известно [1], до 10-12 % мас. циклических соединений, которые принято экстрагировать из него горячей водой.

Известны попытки заменить экстракцию процессом испарения КЛ в токе инертного газа [2], водяного пара [3] и в вакууме [4] как из твердого полимера в виде гранул, так и из его расплава. Причем последний вариант был реализован в промышленном масштабе, но добиться остаточного содержания низкомолекулярных соединений (НМС) в сформованных нитях, аналогичного их содержанию в нитях, получаемых из экстрагированного ПА-6, не удалось.

Однако ситуация может измениться в принципе, если иметь в виду предложенный в работе [5] процесс синтеза ПА-6, включающий стадию его твердофазного дополиамидирования, позволяющего снизить содержание КЛ до ~2,5-3,5 % мас., а олигомеров (ОЛ) – до 0,8-1,2 % мас. за счет их превращения в звенья линейных цепей.

КЛ, которые накапливаются в расплаве экстрагированного полимера за время формования нитей испаряются из гранул полимера в токе инертного газа или вакууме при температуре порядка 140-160 °С и продолжающемся процессе твердофазной дополимеризации циклических олигомеров, что позволяет снизить их суммарное содержание до уровня 0,8-1,2 % мас.

В подобном варианте технологии демономеризации ПА-6 важным оказывается исключение возможности испарения олигомеров, которые, кристаллизуясь на поверхностях труб, сильно осложняют процесс удаления капролактама.

Для того чтобы очертить безопасную в этом смысле температурную область реализации процесса демономеризации гранулята ПА-6, в данной работе методами ДСК и ТГ исследованы процессы, протекающие при нагревании ПА-6, полученного на ОАО «КуйбышевАзот» и содержащего 6,63±0,21 % КЛ и 2,74±0,03 % циклических олигомеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 °С/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 °С. Погрешность измерения температуры образцов была равна 0,1 °С, чувствительность к тепловому потоку составляла до 4 мкВ/мВт.

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 °С/мин.

Гранулят полимера, не содержащий КЛ и ОЛ (образец 1), получали обработкой его кипящей водой с последующей сушкой до постоянной массы; не содержащий КЛ (образец 2) – испарением последнего в вакууме при 150 °С; содержащий КЛ и ОЛ и высушенный до постоянной массы (образец 3) – сушкой под вакуумом при 60 °С [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [7], в аморфных областях ПА-6 капролактама и олигомеры могут находиться как в виде отдельной фазы, так и в виде раствора. Исходя из этого, правомерно предположить, что при нагревании ПА-6 для них будут протекать два процесса: плавление отдельной фазы и испарение КЛ и ОЛ из полимера. Однако последовательность протекания этих процессов как для КЛ, так и для ОЛ не известна.

Как показывают ДСК-исследования чистого капролактама (рис. 1), он плавится при 69,9 °С, что согласуется с литературными данными [8]. Однако на ТГ-термограмме образца 3 (рис. 2) при данном значении температуры мы не наблюдаем убыли массы полимера, а это означает, что КЛ, находящийся в аморфных частях ПА-6 в виде отдельной фазы, расплавился, а испарение КЛ еще не началось. При этом можно утверждать, что выше этой температуры весь КЛ в аморфных областях ПА-6 находится в виде раствора. Температура начала потери массы образца 3 имеет значение 122,1 °С. Данное значение правомерно считать соответствующим началу испарения растворенного КЛ и определяющим нижнюю температурную границу проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации.

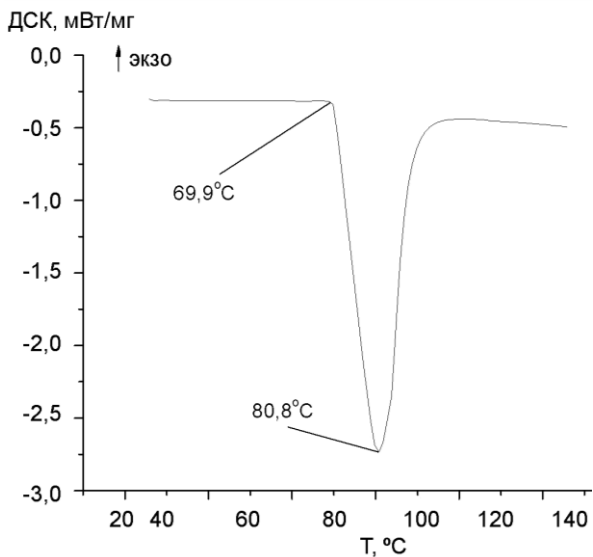


Рис. 1. Результаты ДСК-исследований капролактама
Fig. 1. The results of the differential scanning calorimetry investigations of caprolactam

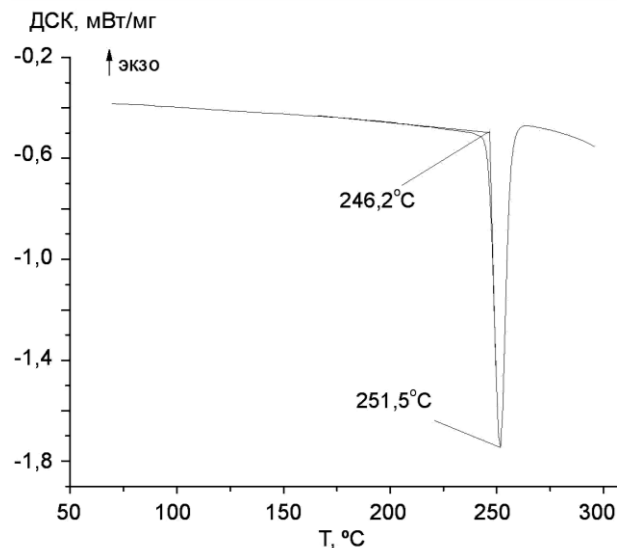


Рис. 3. Результаты ДСК-исследований олигомеров капролактама
Fig. 3. The results of the differential scanning calorimetry investigations of caprolactam oligomers

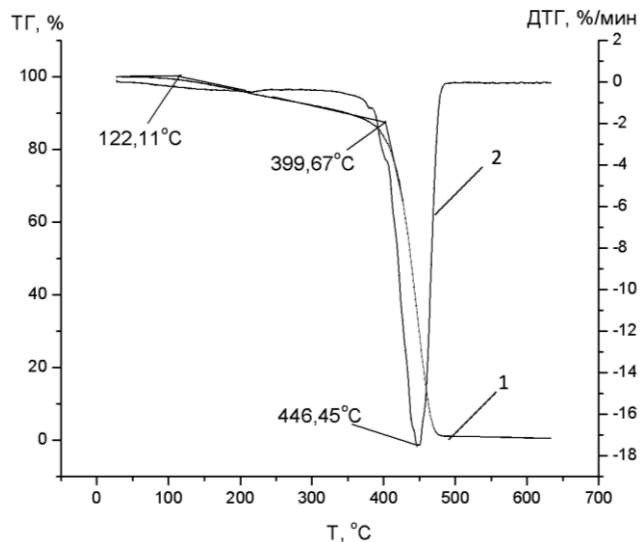


Рис. 2. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для образца 3
Fig. 2. Curves of mass loss obtained with thermogravimetry and mass loss rate obtained with differential thermogravimetry at heating polyamide 6 in argon flow for sample 3

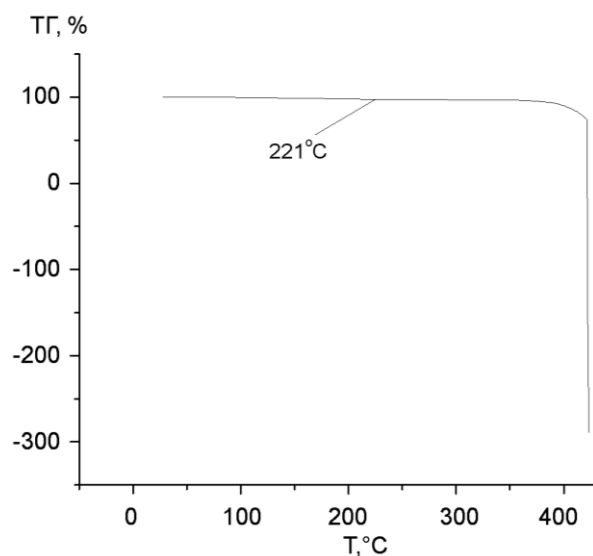


Рис. 4. Кривая убыли массы ТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для образца 2
Fig. 4. Mass loss curve obtained with thermogravimetry at heating polyamide 6 in argon flow for sample 2

ВЫВОДЫ

ДСК-исследование смеси олигомеров, выделенных из экстракционной воды (рис. 3), указывает на то, что плавление чистых олигомеров начинается при 246,2 °С. Однако ТГ-исследование образца 2 (рис. 4) показывает, что убыль массы полимера начинается при температуре 221 °С, что значительно меньше $T_{пл}$ (ОЛ). Это значение температуры безусловно соответствует испарению ОЛ, находящихся в расплаве полимера в виде раствора. Значение этой температуры является верхней температурной границей проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации.

В работе подтверждено наличие капролактама и его олигомеров в виде раствора в аморфных областях ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией капролактама, а также определена температурная область проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации гранулята ПА-6, в которой одновременно с удалением капролактама из ПА-6 не происходит испарения олигомеров из последнего. Данная область соответствует интервалу температур 122,1-221 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кларе Г., Фрицше Э., Грёбе Ф.** Синтетические полиамидные волокна. М.: Мир. 1966. 683 с.
2. **Радионон В.А., Платонов Е.К.** Труды ВНИИМСВ. 1966. Вып. 1. С. 15-21.
3. **Колчинская Л.М., Фишман К.Е.** Хим. Волокна. 1970. № 2. С. 69-72.
4. **Кузина Е.Ф.** Хим. волокна. 1966. № 3. С. 30-32.
5. **Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М.** Хим. волокна. 2006. № 4. С. 40-48.
6. **Чеголя А.С., Кваша Н.М.** Аналитический контроль производства синтетических волокон. М.: Химия. 1982. 256 с.
7. **Базаров Ю.М., Ценин А.Ю., Мизеровский Л.Н.** Хим. волокна. 1998. № 2. С. 15-18.
8. **Пакшвер А.Б.** Контроль производства химических волокон. М.: Химия. 1967. 293 с.

REFERENCES

1. **Klare G, Fritzsche E, Grebe F.** Synthetic polyamide fibers. M.: Mir. 1966. 683 p. (in Russian).
2. **Radionov V.A., Platonov E.K.** Trudy VNIIMSV. 1966. N 1. P. 15-21 (in Russian).
3. **Kolchinskaya L.M., Fishman K.E.** Khim. Volokna. 1970. N 2. P. 69-72 (in Russian).
4. **Kuzina E.F.** Khim. Volokna. 1966. N 3. P. 30-32 (in Russian).
5. **Mizerovskii L.N., Bazarov Yu.M.** Khim. Volokna. 2006. N 4. P. 40-48 (in Russian).
6. **Chegolya A.S., Kvasha N.M.** Analytical control of synthetic fibers production. M.: Khimiya. 1982. 256 p. (in Russian).
7. **Bazarov Yu.M., Tsenin A.Yu., Mizerovskii L.N.** Khim. Volokna. 1998. N 2. P. 15-18 (in Russian).
8. **Pakshver A.B.** Control of the chemical fibers production. M.: Khimiya. 1967. 293 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.04.2016
Принята к опубликованию 05.07.2016*

*Received 21.04.2016
Accepted 05.07.2016*