

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ПЕННОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов, И.С. Жохов

Владимир Акимович Никифоров, Елена Ивановна Лагусева *, Евгений Аркадьевич Панкратов, Илья Сергеевич Жохов

Кафедра технологии полимерных материалов, Тверской государственной технической университет, наб. Аф. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: lagusseva@yandex.ru *, ilya-zhkhv1@rambler.ru

Описаны краткая характеристика реакционной системы опытного производства жирноароматических полиамидов на основе алифатических диаминов (ацилируемых мономеров) и дихлорангидридов дикарбоновых кислот (ацилирующих мономеров) способом газожидкостной поликонденсации в высокотурбулизованном пенном гидродинамическом режиме. Предложены технологическая схема и рациональное аппаратное оформление технологии политерефталамидов, реакторное устройство (реактор-фибридатор), включающее двухступенчатую реакционную камеру и соосно расположенную под ней камеру генерирования газовой фазы. Описаны химизм и принцип действия установки. В способе совмещены химические процессы полиамидирования с физическими процессами реакционного формирования полиамидных фибридов или газоструктурных элементов, применяемых в технологии газонаполненных пластмасс. Реакционная система способа включает три структурные единицы: жидкая фаза (воднощелочной раствор алифатических, циклоалифатических и жирноароматических диаминов), газовая фаза (перегретые пары дихлорангидридов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, диспергированные в динамическом потоке воздуха или инертного газа) и поверхность раздела (граница раздела газ-жидкость). Газожидкостное полиамидирование сопровождается фазообразованием: реакционная система в ходе процесса становится трехфазной – набухший полимер образует твердую подвижную фазу (целевой продукт), которая выполняет функции стабилизатора пенного режима, что позволяет вести технологический процесс при оптимальных линейных скоростях газовой фазы 30–35 м/с (в отличие от классического двухфазного пенного режима – 4 м/с). Предложен механизм полиамидирования на границе раздела жидкость-газ, включающий две версии процесса (адсорбционный и конденсационный) в зависимости от соотношения температурных характеристик ацилирующего мономера и жидкой фазы, несущей ацилируемый мономер. Анализ предложенных версий механизма позволяет принимать инженерное решение о целесообразности организации цикла по жидкой фазе. Приведены вероятный критерий для прогнозирования версий механизма и примеры реакционных систем с конденсационной и абсорбционной версиями полиамидирования.

Ключевые слова: газожидкостное полиамидирование, пенный гидродинамический режим, ацилирующие и ацилируемые мономеры

FEATURES OF MECHANISM OF GAS-LIQUID POLYAMIDATION IN FOAMY HYDRODYNAMIC MODE

V.A. Nikiforov, E.I. Laguseva, E.A. Pankratov, I.S. Zhokhov

Vladimir A. Nikiforov, Elena I. Laguseva *, Evgeny A. Pankratov, Ilya S. Zhokhov

Department of Technology of Polymer Materials, Tver State Technical University, nab. Af. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: lagusseva@yandex.ru *, ilya-zhkhv1@rambler.ru

The brief characteristics of the reaction system of pilot production of fatty-aromatic polyamides based on aliphatic diamines (acylated monomers) and dicarboxylic acid dichloroanhydrides (acylating monomers) by the method of gas-liquid polycondensation in a highly turbulized foamy hydrodynamic mode are described. Technological scheme and rational instrumentation of the technology of polyterephthalamides, the reactor unit (reactor-fibrillator), which includes a two-stage reaction chamber and a gas phase generating chamber coaxially located under it, chemistry and operating principle of the facility are shown. The method combines the chemical processes of polyamidation with the physical processes of the reaction molding of polyamide fibrils or gas-structural elements used in the technology of gas-filled plastics. The reaction system of the method includes three structural units: a liquid phase (aqueous alkaline solution of aliphatic, cycloaliphatic and fatty-aromatic diamines), a gas phase (superheated vapours of aromatic and aliphatic dicarboxylic acid dichloroanhydrides, dispersed in a dynamic airflow or inert gas) and an interface (gas-liquid interface). Gas-liquid polyamidation is accompanied by phase formation: the reaction system during the process becomes three-phase system – the swollen polymer forms a solid mobile phase (target product), which acts as a foamy mode stabilizer, which allows technological process to proceed at optimal linear gas phase rates of 30–35 m/s (unlike classical two-phase foamy mode – 4 m/s). A polyamidation mechanism at the liquid-gas interface is proposed, which includes two versions of the process (adsorption and condensation) depending on the ratio of the temperature characteristics of the acylated monomer and the liquid phase carrying the acylating monomer. Analysis of the proposed versions of the mechanism allows you to make an engineering decision on the expediency of organizing a cycle in the liquid phase. Possible criteria for predicting the versions of the mechanism and examples of reaction systems with condensation and absorption versions of polyamidation are given.

Key words: gas-liquid polyamidation, hydrodynamic foamy mode, acylating and acylated monomers

Для цитирования:

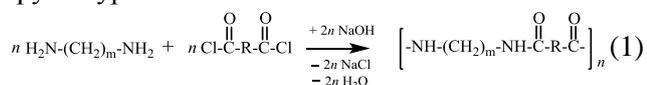
Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А., Жохов И.С. Особенности механизма газожидкостного полиамидирования в пенном гидродинамическом режиме. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 67–74

For citation:

Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A., Zhokhov I.S. Features of mechanism of gas-liquid polyamidation in foamy hydrodynamic mode. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 3. P. 67–74

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных способов синтеза алифатических и жирноароматических полиамидов служит газожидкостная поликонденсация высокорекреационноспособных ацилируемых (диаминов) и ацилирующих (дихлорангидридов дикарбоновых кислот) мономеров [1-8], протекающая по брутто-уравнению



в высокотурбулизованном трехфазном пенном режиме и реализуемая в реакторном устройстве особой конструкции [9-11].

Реакционная система способа включает три структурные единицы: жидкая фаза (воднощелочной раствор алифатических, циклоалифатических и жирноароматических диаминов), газовая фаза (перегретые пары дихлорангидридов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, диспергированные в динамическом потоке воздуха или инертного газа) и поверхность раздела (граница раздела газ-жидкость) [12-15].

При первичном контакте в перекрестном токе жидкой и газовой фаз протекают физические и химические процессы: вспенивание (образование подвижной пены с высокоразвитой поверхностью), инверсия фаз (сплошная жидкостная пленка становится дисперсной фазой, а дисперсионной средой – носитель газовой фазы), мгновенные реакции полиамидирования, набухание и кристаллизация полимера, реакционное формование полиамидных связующих (волоконисто-пленочных связующих – ВПС, фибридов) или ГСЭ, т.е. газоструктурных элементов (наполнителей газонаполненных пластмасс).

Газожидкостное полиамидирование сопровождается фазообразованием: набухший полимер образует твердую подвижную фазу. Поэтому в отличие от классического двухфазного пенного режима [7, 16, 17] описываемая реакционная система в ходе процесса становится трехфазной. При этом твердая полимерная фаза, являясь целевым продуктом системы, одновременно выполняет функции стабилизатора пенного режима, что позволяет вести технологический процесс при оптимальных линейных скоростях газовой фазы, превышающих

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

верхнюю предельную скорость газовой фазы классического двухфазного пенного режима ($W_{г\text{ двухфазного}}^{\text{макс}} = 4 \text{ м/с}$) на порядок. Установлено, что оптимальная линейная скорость газовой фазы зависит от реакционной способности ацилируемого мономера и возрастает с увеличением внутреннего диаметра реакционной камеры [1]. Эта особенность газожидкостной поликонденсации при относительно низких концентрациях мономеров в контактирующих фазах [13] позволяет создавать высокопроизводительные установки при малых габаритных размерах реакторного устройства [10].

Технологическая схема опытного производства гомо- и сополиамидных фибридов (рис. 1) включает реактор-фибридатор 1 (3, 7, и 8; рис. 2), систему приготовления (сборник 9) и подачи жидкой фазы, установку воздушной компрессии (на схеме не показана), очистки, сушки 1 и нагрева носителя газовой фазы 2, плавитель 4 и систему генерирования газовой фазы (3 и 7), сепаратор реакционной массы 13, фильтр-приемник 18 и центрифугу 19.

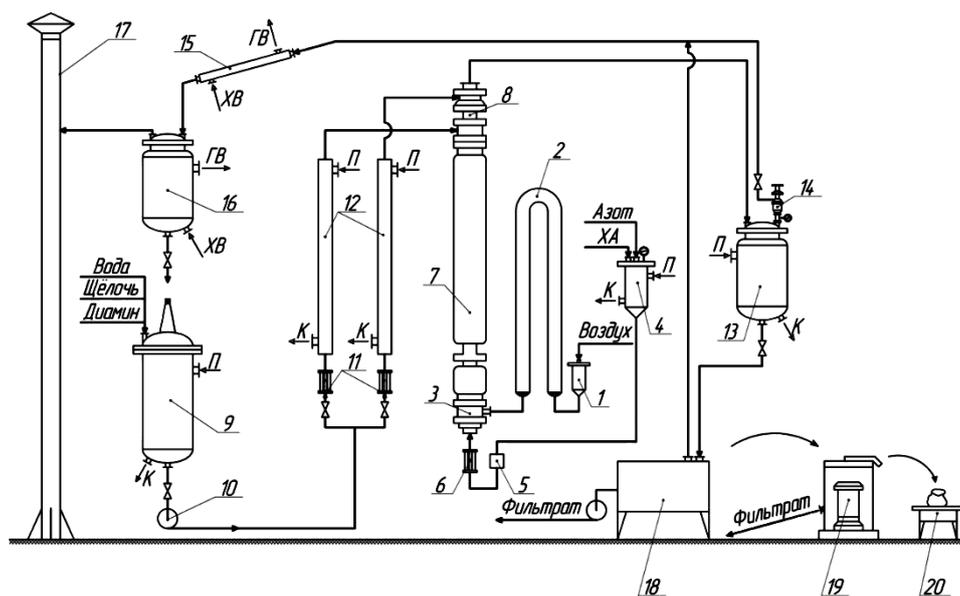


Рис. 1. Технологическая схема опытного производства способом газожидкостной поликонденсации: 1 – осушитель силикагелевый; 2 – электронагреватель; 3 – смеситель форсуночный; 4 – плавитель; 5 – фильтр; 6, 11 – ротаметры; 7 – испаритель-перегреватель; 8 – камера реакционная; 9 – сборник жидкой фазы; 10 – насос; 12 – подогреватель паровой; 13 – сборник-сепаратор; 14 – пеногаситель центробежный; 15 – холодильник-конденсатор; 16 – каплеотбойник; 17 – свеча атмосферная; 18 – фильтр-приёмник; 19 – центрифуга; 20 – стол упаковки

Fig. 1. Technological scheme of pilot production by the method of gas-liquid polycondensation: 1 – silica gel dryer; 2 – electric heater; 3 – nozzle mixer; 4 – melter; 5 – filter; 6, 11 – rotameters; 7 – evaporator-superheater; 8 – reaction chamber; 9 – storage tank of the liquid phase; 10 – pump; 12 – steam heater; 13 – tank-separator; 14 – centrifugal defoamer; 15 – refrigerator-condenser; 16 – droplet separator; 17 – atmospheric candle; 18 – filter-receiver; 19 – centrifuge; 20 – packing table

Совмещенный процесс синтеза полиамидов и реакционного формования ВПС или ГСЭ протекает в реакционной камере 8 реактора-фибридатора (рис. 2), генерирование газовой фазы – в форсуночном смесителе 3 и испарителе-перегревателе 7 камеры генерирования газовой фазы 4, расположенной соосно под реакционной камерой 8. Разделение реакционной массы осуществляется последовательно в сборнике-сепараторе 13 (рис. 1), где выделяется парогазовая фаза и через центробежный пеногаситель 14, холодильник-конденсатор 15 и каплеотбойник 16 сбрасывается в атмосферную свечу 17, и фильтр-приемник 18. Про-

мывку и отжим продукта проводили в периодическом режиме в фильтре-приемнике 18 и центрифуге 19. Содержание влаги в полученном полиамиде после 15-минутного центрифугирования в зависимости от морфологической структуры полимера колебалось в пределах 75-90%, что удовлетворяет требованиям технологии переработки связующего в синтетическую бумагу и фильтровальные элементы поверхностно-объемного типа.

Необратимый процесс газожидкостного полиамидирования (1) включает комплекс элементарных химических реакций, протекающих с мгновенной скоростью. Поэтому путь реакций [18-21] гетерофазным способом на границе раздела газ-

жидкость лимитирован скоростью диффузии ацилируемого мономера диамина из объема жидкой фазы в предповерхностный слой δ толщиной, по данным Соколова [3], 5-7 мкм. Диффузионное торможение в описываемом процессе в соответствии с первым законом Фика,

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (2)$$

где m – масса диффундирующего ацилируемого мономера; τ – время; D – коэффициент диффузии; S – поверхность раздела фаз; C – концентрация ацилируемого мономера в объеме жидкой фазы; x – толщина слоя жидкой фазы, сведена к минимуму за счет истечения последней в реакционную зону в виде тонкой пленки.

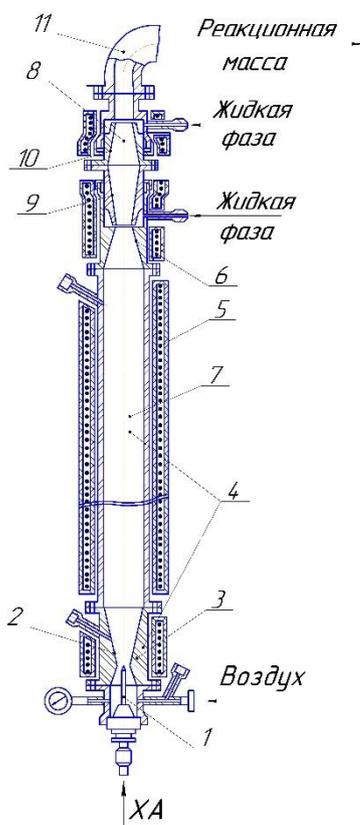


Рис. 2. Реактор-фибридатор: 1 – сопло форсунки; 2 – диффузор смесителя форсуночного; 3 – смеситель форсуночный; 4 – камера генерирования газовой фазы; 5 – электронагреватели; 6 – конфузор I ступени реакционной камеры; 7 – испаритель-перегреватель; 8 – реакционная камера; 9 – диффузор I ступени реакционной камеры; 10 – конфузор II ступени реакционной камеры; 11 – трубопровод отвода реакционной массы; XA – расплав дихлорангидрида

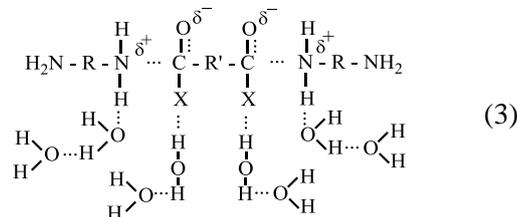
Fig. 2. Reactor-fibrillator: 1 – orifice of nozzle; 2 – nozzle mixer diffuser; 3 – nozzle mixer; 4 – gas phase generating chamber; 5 – electric heaters; 6 – confuser of the first stage of the reaction chamber; 7 – evaporator-superheater; 8 – reaction chamber; 9 – diffuser of the first stage of the reaction chamber; 10 – confuser of the second stage of the reaction chamber; 11 – removal pipeline of the reaction mass; XA – dichloroanhydride melt

Вместе с тем, мгновенные скорости процесса газожидкостного полиамидирования определяют широкое молекулярно-массовое распределение синтезируемых полиамидов, включающее значительную долю низкомолекулярной (пылевидной) фракции в фракционном составе полиамида, поступающего на переработку. Отсюда возникает проблема и практическая задача сужения молекулярно-массового распределения.

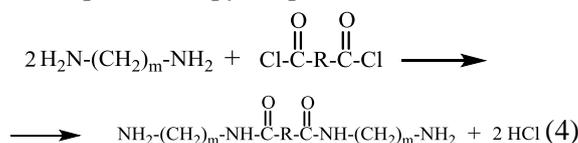
Ранее предлагалось [22, 23] для решения названной задачи организовать рецикл жидкой фазы путем возврата фильтрата, содержащего олигоамиды в метастабильном растворенном состоянии, на стадию приготовления жидкой фазы. При этом предполагалось, что концевые группы олигоамидов содержат преимущественно NH_2 -группировки, так как процесс идет только со стороны жидкой фазы при избытке последних. Однако аналитические исследования как низко-, так и высокомолекулярных фракций показали присутствие в низкомолекулярной (пылевидной) фракции карбоксильных групп, что исключает ее использование в качестве вторичного сырья в процессе газожидкостного полиамидирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

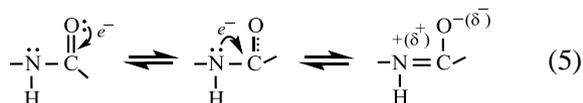
Объяснение полученных аналитических результатов кроется в механизме газожидкостного полиамидирования. Предложено две версии механизма: абсорбционная и конденсационная. По абсорбционной версии перегретые пары ацилирующего мономера (дихлорангидриды низкокипящих дикарбоновых кислот) при контакте газовой и жидкой фаз абсорбируются в δ -слое жидкой фазы. В условиях избытка поверхностно-активного ацилируемого мономера (диамина), поляризации поверхностных молекул мономеров координирующим действием гидратных цепочек и образования промежуточных комплексов типа



при активирующем действии воды происходит образование триадных группировок:



Три атома, образовавшихся в результате (4) амидных группировок, лежат в одной плоскости, т.е. планарны. Поэтому в триаде атомов (NCO) наблюдается сопряжение неспаренных электронов – гетероатомов с кратной связью карбонильной группы. Вначале происходит $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход внутри карбонильной группы, а затем на разрыхленную π^* -связь переходят неподелённые электроны атома азота ($n \rightarrow \pi^*$ -переход) по схеме:

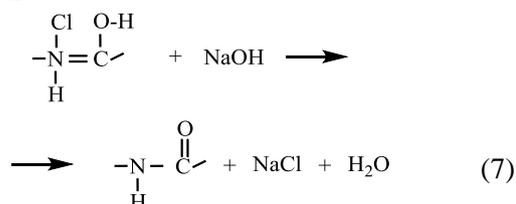


Ионизованные (а возможно, и только поляризованные) амидные группировки растущих цепей при практически нулевой концентрации щелочного акцептора в δ -слое жидкой фазы (у акцептора отсутствует поверхностная активность) удерживают диссоциирующие молекулы низкомолекулярного продукта HCl валентными или координационными связями:



При этом растущие цепи вследствие изменения химического строения приобретают свойства гидрофильности, переходят в метастабильное растворенное состояние и растут со скоростью, близкой к процессам цепной полимеризации, до тех пор, пока диффундирующие из объема жидкой фазы поверхностно-активные молекулы диамина не вытеснят их за пределы предповерхностного реакционного δ -слоя в общий объем жидкой фазы. Таким образом, метастабильное растворенное состояние и, соответственно, стадия образования макромолекул реализуются благодаря не только физическим (набухание), но и химическим факторам, временно изменяющим химическое строение олиго- и полиамидов, кардинально гидрофилизуя реакцию систему δ -слоя жидкой фазы.

В общем объеме жидкой фазы гидрофилизированные гидрохлорированием по (6) макромолекулы подвергаются атаке акцептором и гидрофобизируются:



В результате реакции нейтрализации (7) полиамид теряет способность пребывать в метастабильном растворенном состоянии, и по спиновальному механизму выпадает в осадок (точка В рис. 3 соответствует моменту дегидрохлорирования).

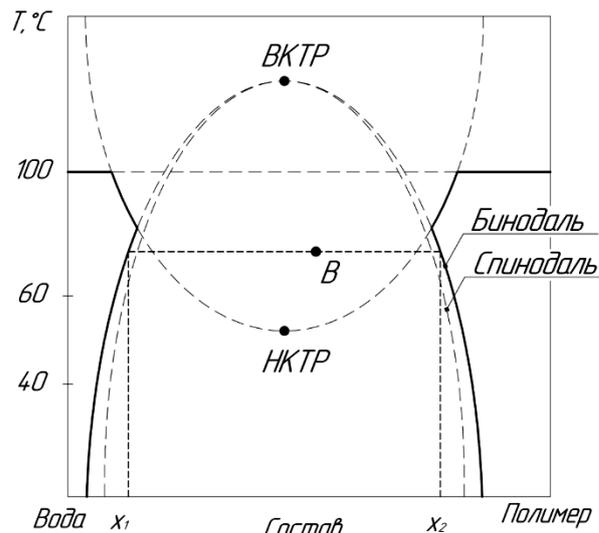
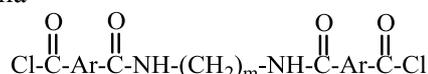


Рис. 3. Предполагаемая диаграмма фазового равновесия для случая аморфного распада: VKTP – верхняя критическая температура растворения (минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоение раствора полимера); HKTP – нижняя критическая температура растворения (максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера)

Fig. 3. Estimated phase equilibrium diagram for the case of amorphous decay: UCTD – the upper critical temperature of dissolution (minimum temperature, above which at any concentration of the polymer solution there is no layer separation of the polymer solution); LCTD – the lower critical temperature of dissolution (maximum temperature, below which at any concentration there is no layer separation of the polymer solution)

По версии конденсационного механизма, характерного для синтеза жирноароматических полиамидов с участием в качестве ацилирующих мономеров газовой фазы дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, в отличие от абсорбционной версии, при контакте жидкой и газовой фаз в реакционной зоне из-за большой разницы температур (порядка 100 °C) происходит конденсация паров ацилирующего мономера с образованием на поверхности жидкой фазы конденсатной пленки толщиной, по нашим расчетам, незначительно превышающей мономолекулярный слой. В итоге фазового перехода на границе раздела образуются две жидкие пленки (водный раствор диамина и конденсатная пленка хлорангидрида). Начало процесса поликонденсации характеризуется образованием триад, в отличие от абсорбционной версии, с концевыми хлорангидридными группами типа



Далее процесс протекает по тонкопленочному механизму [20-26]. Стадия образования макромолекул протекает в δ -слое водной фазы. При

этом диффундирующие из общего объема поверхностно-активные молекулы диамина шивают триады и более высокомолекулярные гидрохлорированные цепи со скоростью, близкой к цепным процессам. Концевые группы растущих цепей сохраняются хлорангидридными, а конечного продукта – карбоксильными. Поэтому возврат фильтрата реакционной массы в рецикл и организация рецикла по жидкой фазе с целью уменьшения содержания пылевидной фракции в товарном продукте при полиамидировании по конденсатной версии механизма полиамидирования не представляет практической ценности.

Следует отметить, что низкомолекулярные фракции синтезируемого полимера в результате реакции (7) не выпадают в осадок, а остаются в водной фазе и фильтрате в метастабильном растворенном состоянии и выделяются в виде тонкодисперсного порошка при охлаждении жидкостных потоков ниже 40 °С, в том числе на поверхности полиамидных фибридов.

Жирноароматические полиамидные фибриды, полученные способом газожидкостной поликонденсации, уступают по термостойкости фениловым [27-30].

ВЫВОДЫ

Из проведенных исследований вытекают выводы практического значения:

– реакцию массу, получаемую как по конденсационному, так и по абсорбционному механизмам, а также фильтрат абсорбционной версии механизма полиамидирования следует транспортировать на хвостовые операции и приготовление

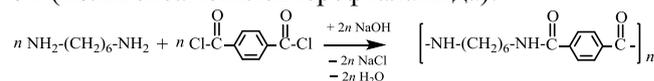
ЛИТЕРАТУРА

1. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Березкин А.В.** Газожидкостная поликонденсация. Тверь: ТвГТУ. 2004. 268 с.
2. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Кравец Т.Л.** Реакционное формование полиамидных фибридов. Тверь: ТвГТУ. 2008. 56 с.
3. **Соколов Л.Б.** Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
4. **Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.** Ацилируемые мономеры газожидкостного полиамидирования. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2015. Вып. 21. С. 245–252.
5. **Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.** Ароматические хлорангидриды в процессах газожидкостной поликонденсации. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр.* 2011. Вып. 17. С. 295–297.
6. **Лагусева Е.И., Никифоров В.А., Панкратов Е.А.** Проблемы сырьевой базы газожидкостной поликонденсации. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград: ИУНЛВолГТУ. 2011. С. 400.

жидкой фазы при температуре реакционной камеры реактора-фибридатора;

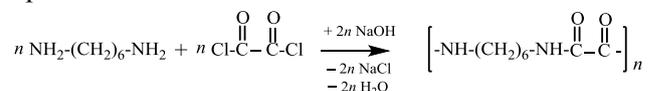
– рецикл по жидкой фазе с целью улучшения фракционного состава полиамидных связующих целесообразен для реакционных систем, подвергающихся поликонденсации по абсорбционной версии механизма газожидкостного полиамидирования.

Критерием прогноза вероятного механизма полиамидирования реакционных систем может служить отношение температур кипения ацилирующего мономера при заданной парциальной упругости его паров (T_K^{XA}) к температуре жидкой фазы на входе в реакционную камеру ($T_{ж}$): при $\frac{T_K^{XA}}{T_{ж}} > 1$ вероятен конденсационный механизм, при $\frac{T_K^{XA}}{T_{ж}} \leq 1$ полиамидирование будет протекать по абсорбционной версии механизма полиамидирования. Примером конденсационной версии механизма полиамидирования может служить синтез полиамида-6Т (полигексаметилентерефталамида):



(при оптимальной $C_{XA}^{r,\phi} = 1$ моль/м³, $T_K^{XA} = 190$ °С, $T_{ж} = 99\text{--}102$ °С).

По абсорбционному механизму, вероятно, протекает синтез полиоксамида-8:



$$(T_K^{XA(100\%)}) = 64 \text{ °С, } T_{ж} = 99 \text{ °С}.$$

REFERENCES

1. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Berezkin A.V.** Gas-liquid polycondensation. Tver: TvGTU. 2004. 268 p. (in Russian).
2. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Kravets T.L.** Reaction molding of polyamide fibrils. Tver: TvGTU. 2008. 56 p. (in Russian).
3. **Sokolov L.B.** Basics of polymer synthesis by polycondensation. M.: Khimiya. 1979. 264 p. (in Russian).
4. **Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A.** Acylated gas-liquid polyamidation monomers. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2015. N 21. P. 245–252 (in Russian).
5. **Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A.** Aromatic chloranhydrides in gas-liquid polycondensation processes. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2011. N 17. P. 295–297 (in Russian).
6. **Laguseva E.I., Nikiforov V.A., Pankratov E.A.** Problems of the raw material base of gas-liquid polycondensation. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Volgograd: IUNLVolGGTU. 2011. 400 p. (in Russian).

7. **Лагусева Е.И., Масленникова Г.А., Никифоров В.А., Панкратов Е.А.** Теоретические предпосылки применения водяного пара в качестве носителя газовой фазы процессов газожидкостной поликонденсации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 106–109.
8. **Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.** Реакционные системы газожидкостного полиамидирования в высокотурбулизованном гидродинамическом режиме. *Вестн. Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2016. № 1. С. 195–206.
9. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И.** Синтез полиамида-6Т газожидкостной поликонденсацией в реакторе с перфорацией. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2004. Вып. 10. С. 216–220.
10. **Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А., Челноков П.Ю.** О роли диаметра реактора-фибридатора. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2010. Вып. 16. С. 350–353.
11. **Никифоров В.А., Маркова В.А.** Гидродинамический анализ реактора-фибридатора в процессе синтеза полиамида-6Т. *Физико-химия полимеров: сб. науч. тр.* 1997. № 3. С. 72–76.
12. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Масленникова Г.А.** Интербисополиконденсация в производстве сополиамидных фибридов методом реакционного формования и полиарилатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 65–70.
13. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Масленникова Г.А.** Концентрации мономеров в контактирующих фазах в процессе газожидкостной поликонденсации. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2005. Вып. 11. С. 213–218.
14. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Масленникова Г.А.** Интербисополиконденсация на границе раздела жидкость-газ. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2005. Вып. 11. С. 206–212.
15. **Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А.** Толщина конденсатной плёнки ацилирующего мономера в процессе газожидкостного полиамидирования. *Вестн. Твер. гос. техн. ун-та*. 2010. Вып. 17. С. 42–44.
16. **Тарат Э.Я., Мухленов И.П., Туболкин А.Ф., Тумаркина Е.С.** Пенный режим и пенные аппараты. Л.: Химия. 1977. 304 с.
17. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И.** Оптимальная скорость газовой фазы в процессе газожидкостной поликонденсации. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2006. Вып. 12. С. 292–297.
18. **Лагусева Е.И., Никифоров В.А., Панкратов Е.А.** Макрокинетика синтеза политерефталамидов способом газожидкостной поликонденсации. *Вестн. Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Сер. Техн. науки*. 2017. № 5. С. 78–84.
19. **Бондарь А.А., Лагусева Е.И., Никифоров В.А., Панкратов Е.А.** Особенности макрокинетики синтеза полипиперазинтерефталамидов газожидкостной поликонденсацией. *Сб. науч. тр. VIII Междун. науч. конф. Химическая термодинамика и кинетика*. 2018. С. 79–80.
20. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Масленникова Г.А.** Тонкослойные гетерофазные процессы полиамидирования. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр.* 2009. Вып. 15. С. 283–288.
7. **Laguseva E.I., Maslennikova G.A., Nikiforov V.A., Pankratov E.A.** Theoretical prerequisites for the use of water vapor as a carrier of the gas phase of gas-liquid polycondensation processes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 7. P. 106–109 (in Russian).
8. **Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A.** Reaction systems of gas-liquid polyamidation in a highly turbulized hydrodynamic mode. *Vestn. Tver. Gos. Un-ta. Ser.: Khimiya*. 2016. N 1. C.195–206 (in Russian).
9. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I.** Synthesis of polyamide-6T by gas-liquid polycondensation in a perforated reactor. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2004. N 10. P. 216-220 (in Russian).
10. **Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A., Chelnokov P.Yu.** About the role of the reactor-fibrillator diameter. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2010. N 16. P. 350–353 (in Russian).
11. **Nikiforov V.A., Markova V.A.** Hydrodynamic analysis of the reactor-fibrillator during the synthesis of polyamide-6T. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 1997. N 3. P. 72–76 (in Russian).
12. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Maslennikova G.A.** Interbiscopolycondensation in the production of copolyamide fibrides by the method of reaction molding and polyarylates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 4. P. 65–70 (in Russian).
13. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Maslennikova G.A.** Concentrations of monomers in the contacting phases in the process of gas-liquid polycondensation. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2005. N 11. P. 213–218 (in Russian).
14. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Maslennikova G.A.** Interbiscopolycondensation at the liquid-gas interface. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2005. N 11. P. 206–212 (in Russian).
15. **Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A.** The thickness of the condensate film of the acylating monomer in the process of gas-liquid polyamidation. *Vestn. Tver. Gos. Tekhnich. Un-ta*. 2010. N 17. P. 42–44 (in Russian).
16. **Tarat E.Ya., Mukhlenov I.P., Tubolkin A.F., Tumarkina E.S.** Foam mode and foam machines. L.: Khimiya. 1977. 304 p. (in Russian).
17. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I.** The optimal speed of the gas phase in the process of gas-liquid polycondensation. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2006. N 12. P. 292–297 (in Russian).
18. **Laguseva E.I., Nikiforov V.A., Pankratov E.A.** Macrokinetics of the synthesis of polyterephthalamides by the method of gas-liquid polycondensation. *Vestn. Novgorod. Gos. Un-ta im. Yaroslava Mudrogo. Ser. Tekhn. Nauki*. 2017. N 5. P. 78–84 (in Russian).
19. **Bondar A.A., Laguseva E.I., Nikiforov V.A., Pankratov E.A.** Peculiarities of macrokinetics of the synthesis of poly-piperazineterephthalamides by gas-liquid polycondensation. *Sb. nauch. tr. VIII Mezhdun. nauch. konf. Khimicheskaya termodinamika i kinetika*. 2018. P. 79–80 (in Russian).
20. **Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.I., Maslennikova G.A.** Thin-layer heterophase polyamidation processes. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2009. N 15. P. 283–288 (in Russian).

21. 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. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 47-50. DOI: 10.6060/tcct.20165907.5385.
22. Базаров Ю.М., Хромова Т.Л., Садивский С.Я., Койфман О.И. Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 65-68. DOI: 10.6060/tcct.20165903.5316.
23. 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. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669.
24. Никифоров В.А., Лагусева Е.И., Панкратов Е.А. Тонкослойный вариант газожидкостной поликонденсации. *Вестн. Твер. гос. техн. ун-та*. 2002. № 1. С. 31-34.
25. Лагусева Е.И., Карасева Т.В., Панкратов Е.А., Никифоров В.А. Фильтрация и промывка полиамидной суспензии. *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр.* 2011. Вып. 17. С. 292-294.
26. Лагусева Е.И., Никифоров В.А., Панкратов Е.А. Закономерности синтеза и механизм формирования жирноароматических полиамидов газожидкостной поликонденсацией. Тез. докл. XIV Междуна. науч.-техн. конф. «Научно-ёмкие химические технологии-2012». 21-25 мая 2012 г. Тула-Ясная Поляна-Куликово Поле. М.: Издательство МИТХТ. 2012. С. 450.
27. Волохина А.В., Мачалаба Н.Н., Педченко Н.В. Термостойкое арамидное волокно тверлана. *Технич. текстиль*. 2001. № 2. <http://rustm.net/catalog/article/766>.
28. О русских волокнах замолвите слово. *Технич. текстиль*. 2012. № 27. <http://rustm.net/catalog/article/2101.html>.
29. Михайлин Ю.А. Ароматические арамиды и их применение в технике. *Полимер. материалы: изд., оборудованиe, технология*. 2001. № 3. С. 2-4.
30. Берковский Б.Л. Огнестойкий Русар. *Технич. Текстиль*. 2001. № 14. <http://rustm.net/catalog/article/849.html>.
21. Barannikov M.V., Bazarov Y.M., Koifman O.I. Investigation of thermal processes occurring during heating of caprolactam solutions and its cyclic oligomers in amorphous regions of polyamide-6. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 47-50 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165907.5385.
22. Bazarov Yu.M., Khromova T.L., Sadivsky S.Y., Koifman O.I. The composition and properties of oligomers of caprolactam extraction of water allocated for regeneration. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 65-68 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165903.5316.
23. Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods for preparing polyamide-6 for processing processes on the properties of the finished product. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 72-75 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669.
24. Nikiforov V.A., Laguseva E.I., Pankratov E.A. Thin-layer version of gas-liquid polycondensation. *Vestn. Tver. Gos. Tekhnich. Un-ta*. 2002. N 1. P. 31-34 (in Russian).
25. Laguseva E.I., Karaseva T.V., Pankratov E.A., Nikiforov V.A. Filtering and washing of the polyamide suspension. *Fizika i khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye: Sb. nauch. tr.* 2011. N 17. P. 292-294 (in Russian).
26. Laguseva E.I., Nikiforov V.A., Pankratov E.A. Patterns of synthesis and the molding mechanism of fatty-aromatic polyamides by gas-liquid polycondensation. XIV International Scientific and Technical Conference "Science-intensive chemical technologies-2012". May 21-25. 2012. Tula-Yasnaya Polyana-Kulikovo Pole. M.: Izdatel'stvo MITKH. 2012. P. 450 (in Russian).
27. Volokhina A.V., Machalaba N.N., Pedchenko N.V. Heat-resistant aramid fiber of tverlan. *Tekhnich. Tekstil'*. 2001. N 2. <http://rustm.net/catalog/article/766.html> (In Russian).
28. Say the word about Russian fibers. *Tekhnich. tekstil'*. 2012. N 27. <http://rustm.net/catalog/article/2101.html> (in Russian).
29. Mikhailin Yu.A. Aromatic aramids and their use in technique. *Polimer. Matery: Izdeliya, Oborudovaniye, Tekhnologiya*. 2001. N 3. P. 2-4 (in Russian).
30. Berkovsky B.L. Fire resistant Rusar. *Tekhnich. Tekstil*. 2001. N 14. <http://rustm.net/catalog/article/849.html> (in Russian).

Поступила в редакцию 03.06.2019

Принята к опубликованию 02.12.2019

Received 03.06.2019

Accepted 02.12.2019