

## Исследование проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6

### Investigation of the process of the combined drying-demonomerization of polyamide-6 granulate

*М.В. БАРАННИКОВ, М.А. ГОЛУБЕВА, Ю.М. БАЗАРОВ, О.И. КОЙФМАН*

*M.V. BARANNIKOV, M.A. GOLUBEVA, Y.M. BAZAROV, O.I. KOIFMAN*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Российская Федерация  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia  
newmichael2014@gmail.com

Разрабатывается процесс, который заключается в одновременном проведении процессов сушки и демомеризации гранулята полиамида-6.

Определены свойства образцов, полученных до и после проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации, такие как содержание низкомолекулярных соединений и относительная вязкость.

Показано, что в процессе совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6 полимер приобретает свойства, по которым удовлетворяет современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс.

*Ключевые слова:* Полиамид-6, капролактан, олигомеры, совмещенная сушка-демономеризация, переработка полимеров

An process is being developed, which consists in simultaneously carrying out the drying and demonomerization of polyamide-6 granulate.

The properties of the samples obtained before and after the combined drying-demonomerization process, such as the content of low-molecular compounds and relative viscosity, were determined.

It is shown that in the process of combined drying-demonomerization of polyamide-6 granulate, the polymer acquires properties that respond modern requirements for granulate, ready for processing into filaments, fibers and plastics products.

*Keywords:* Polyamide-6, caprolactam, oligomers, combined drying-demonomerization, polymers conversion

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-61-62

#### *Введение*

В настоящее время в промышленности в качестве способа получения гранулята полиамида-6 (ПА-6) используется высокотемпературный жидкофазный синтез капролактама [1–2]. Основным недостатком данного процесса является то, что полученный расплав полимера содержит до 10–12% масс. низкомолекулярных соединений (НМС), состоящих из мономера – капролактама (КЛ) – и его олигомеров (ОЛ). Это приводит к введению в технологическую схему производства ПА-6 энерго- и материалоемких стадий экстракции НМС, сушки демомеризованных гранул ПА-6 [3] и выделения НМС из экстракционных растворов методом упаривания [4–5].

Нами разрабатывается альтернативный процесс – совмещенной сушки-демономеризации [6–9], который можно проводить различными способами [10–12], в качестве способа подготовки гранулята к переработке.

Основными свойствами, нормируемыми при получении готового гранулята полиамида-6 и влияющими на его перерабатываемость, являются содержание водорастворимых НМС – капролактама (КЛ) и олигомеров (ОЛ) в готовом продукте, а также его относительная вязкость [13]. Одной из важнейших задач при производстве гранулята полиамида-6 является получение его с таким набором свойств, которые позволяют переработать его в нити и волокна технического и текстильного назначения, композиционные материалы и пластмассы [14–15]. Ранее было показано [16–17], что процесс совмещенной сушки-демономеризации возможно проводить до остаточного содержания НМС в грануляте 0,6–1,5%, чтобы в ходе переработки количество НМС достигало уровня 2–3%, который отвечает современным требованиям к нитям и волокнам, полученным в ходе переработки гранулята ПА-6 [18].

#### *Методика эксперимента*

Для определения свойств гранулята ПА-6 использовались стандартные методики [19].

Для подготовки, а также для определения содержания НМС образцы гранулята ПА-6 экстрагировались дистиллированной водой при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 10 часов при модуле ванны 1:100. Затем полимер высушивался до постоянной массы, и по разности масс полимера до и после экстракции рассчитывалось содержание НМС.

Относительная вязкость раствора полимера в  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$  (концентрация 1 грамм ПА-6 на 100 мл кислоты) определялась в вискозиметрах при температуре  $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . Относительная вязкость рассчитывалась как отношение времени истечения раствора полимера ко времени истечения чистого растворителя.

Для определения содержания капролактама образцы гранулята ПА-6 сублимировались при остаточном давлении  $\sim 66$  Па и температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 360 минут. Концентрация КЛ рассчитывалась по разнице массы абсолютно сухого полимера до и после сублимации.

Процесс совмещенной сушки-демономеризации проводили на опытно-экспериментальной установке лабораторного масштаба в потоке инертного газа – азота при определенной температуре [7].

#### *Результаты и их обсуждение.*

Равновесный высоковязкий предварительно высушенный гранулят ПА-6 промышленного производства [20] был подвергнут совмещенной сушке-демономеризации (ССД) при следующих условиях: температура –  $160^\circ\text{C}$ , масса гранулята –  $20 \pm 0,25$  г, скорость подачи газа – 36 л/ч в течение 48–60 часов. Показатели гранулята исходного и после процесса ССД представлены в таблице 1.

По своим параметрам данный гранулят полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в

**Таблица 1. Свойства исходного равновесного высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства и гранулята после процесса совмещенной сушки-демономеризации.**

τ, ч	[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	η <sub>отн</sub>	ММ
48	Исходный гранулят ПА-6				
	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
	Гранулят ПА-6 после ССД				
	0,89 ± 0,02	2,10 ± 0,01	1,21 ± 0,01	3,64; 3,67	30000
60	Исходный гранулят ПА-6				
	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
	Гранулят ПА-6 после ССД				
	0,45 ± 0,10	1,50 ± 0,15	1,05 ± 0,15	3,17; 3,18	25000

**Таблица 2. Свойства исходного «сырого» равновесного высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства и гранулята после процесса совмещенной сушки-демономеризации.**

τ, ч	[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	η <sub>отн</sub>	ММ
Исходный гранулят	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
18	1,43 ± 0,04	3,05 ± 0,15	1,62 ± 0,15	3,31; 3,30	26000
24	1,48 ± 0,08	3,19 ± 0,13	1,71 ± 0,13	3,42; 3,44	27000
30	1,05 ± 0,05	2,69 ± 0,10	1,64 ± 0,10	3,50; 3,52	28000
48	0,77 ± 0,03	2,46 ± 0,11	1,69 ± 0,11	3,57; 3,54	29000
60	0,48 ± 0,04	1,87 ± 0,05	1,39 ± 0,05	3,68; 3,70	30000

нити, волокна и изделия пластических масс, однако длительность процесса предварительной сушки и собственно процесса ССД слишком велики, что делает такие процессы нецелесообразными для проведения.

С целью снижения энергетической нагрузки было уменьшено время проведения процесса ССД, а в качестве исходного образца был взят «сырой» высоковязкий гранулят ПА-6 промышленного производства. Показатели гранулята исходного и после процесса ССД представлены в таблице 2.

Исходя из анализа полученных данных можно сделать вывод, что гранулят, подвергнутый ССД в течение 18–48 часов, по своей вязкости удовлетворяет требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити и волокна, но имеет достаточно высокие показатели по остаточному содержанию капролактама и олигомеров. Однако гранулят, подвергнутый ССД в течение 60 часов, полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс.

Работа проведена по инициативе и при поддержке инновационного холдинга ВХЗ.31.

### Литература

- 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.
- 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.
- Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Прогнозирование рациональных режимно-технологических параметров процесса сушки гранулированного поликапроамида. Вест. Саратов. Гос. тех. ун. 2011. Т. 4. № 4. С. 106–109.
- Базаров Ю.М., Хромова Т.А., Садивский С.Я., Койфман О.И. Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2016. Т. 59. № 3. С. 65–68.
- Bazarov Y.M., Khromova T.L., Sadivskii S.Y. Rational use of cyclic oligomers formed during hydrolytic polymerization of caprolactam. Fibre Chemistry. 2017. V. 48. N 5. P. 375–378.
- Липин А.А. Моделирование совмещенных процессов сушки и деполимеризации гранулированного поликапроамида. Вест. Тамб. Гос. тех. ун. 2011. Т. 7. №2. С. 397–402.
- Липин А.А., Липин А.Г., Баранников М.В. Кинетика деполимеризации полиамида-6 в токе инертного газа. Совр. наукоемкие техн. Рег. прил. 2016. №2. С. 91–98.
- Липин А.А. Математическая модель периодического процесса сушки-деполимеризации полиамида-6. Маг. мет. в техн. и техн. – ММТТ. 2014. Т. 68. № 9. С. 20–22.
- Базаров Ю.М., Баранников М.В., Койфман О.И. Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2016. Т. 59. №7. С. 47–50.
- Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Моделирование процесса сушки и деполимеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2012. Т. 55. № 2. С. 85–88.
- Липин А.А., Липин А.Г. Математическое моделирование совмещенных процессов сушки и деполимеризации полиамида-6 в противоточном аппарате. Усп. в хим. и хим. техн. 2011. Т. 25. №10 (126). С. 99–103.
- Липин А.А., Липин А.Г., Базаров Ю.М., Баранников М.В., Мизеровский Л.Н. Расчетно-экспериментальное исследование совмещенного процесса сушки и деполимеризации полиамида-6 в аппарате периодического действия. Теор. осн. хим. тех. 2017. Т. 51. №3. С. 315–322.
- Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н. Принципиальное совершенствование технологии получения полиамида-6, используемого в производстве нитей. Энциклопедия инж.-хим. 2008. №9. С. 20–31.
- Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 464 с.
- 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.
- Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods of polyamide-6 preparation for conversion on the prepared product properties. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2018. Т. 61. №4–5. С. 72–75. DOI: 10.6060/tct.20186104-05.5669
- Баранников, М.В. Свойства полиамида-6 после его подготовки и переработки в полимерные функциональные материалы. В сборнике: Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» Сборник материалов. М.: Буки Веди. 2017. С. 490–491.
- 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.
- Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: Изд. Томск. политехн. ун. 2008. 130 с.
- Николаев А.Ф., Крыжановский А.В., Бурлов В.В. Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 544 с.