

## К вопросу о качестве капролактама и полиамида

С. Я. Карасёва, Е. Л. Красных, С. В. Леванова, Г. Г. Петров, С. Я. Садивский

СВЕТЛАНА ЯКОВЛЕВНА КАРАСЁВА — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета. E-mail kinterm@samgtu.ru

ЕВГЕНИЙ ЛЕОНИДОВИЧ КРАСНЫХ — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета.

СВЕТЛАНА ВАСИЛЬЕВНА ЛЕВАНОВА — заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета.

ГЕННАДИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ПЕТРОВ — консультант ОАО «КуйбышевАзот». E-mail office@kuzot.ru

СЕРГЕЙ ЯРОСЛАВОВИЧ САДИВСКИЙ — начальник технического отдела ОАО «КуйбышевАзот».

### Некоторые аспекты процесса полимеризации капролактама

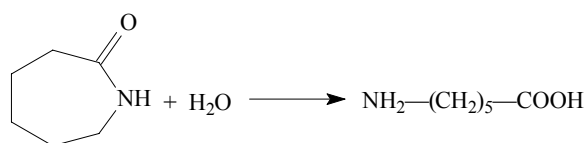
Обеспечение высокого качества капролактама — одна из важнейших задач, стоящих перед производителями этого продукта, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе. Поэтому вопросам оценки качества товарных капролактама и полиамида уделяется особое внимание [1—10].

Полимеризация капролактама представляет собой сложный процесс, протекающий одновременно по нескольким направлениям, причем значимость каждого из этих направлений в ходе процесса меняется. Так, на первой стадии полимеризации преобладают реакции присоединения лактама к тем или иным компонентам каталитической системы, а на второй стадии — процессы поликонденсации и обмена образовавшихся макромолекул друг с другом, осложненные равновесием «цикл—цепь».

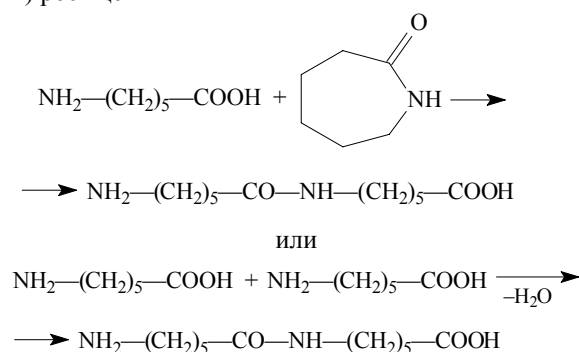
Процесс полимеризации капролактама ускоряют вода, соли аминов, гидрокси- и аминокислоты, минеральные кислоты, щелочные металлы, их соли и гидроксиды и многие другие вещества, способствующие раскрытию циклической молекулы капролактама.

Процесс полимеризации капролактама проходит по механизму гидролитической полимеризации, который включает три стадии:

#### 1) раскрытие цикла

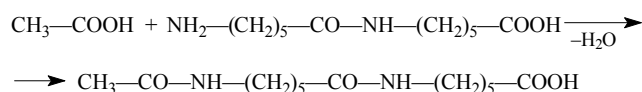


#### 2) рост цепи



#### 3) обрыв цепи.

Обрыв цепи осуществляется за счет взаимодействия концевой функциональной группы ( $-\text{NH}_2$  или  $-\text{COOH}$ ), например с уксусной кислотой:



Отметим, что лактамный цикл не раскрывается в реакциях алкилирования, ацилирования, галогенирования, нитрозирования и при различных превращениях, в которых участвует карбонильная группа [11].

Избежать присутствия в полиамиде незаполимеризовавшегося мономера или низкомолекулярных фракций — олигомеров невозможно, причем остаточное содержание капролактама в полимере увеличивается с повышением температуры (табл. 1).

Из кинетических соображений (константа скорости реакции раскрытия цикла весьма незначительна) температуру полимеризации поддерживают в пределах 270—275 °С, а значит, остаточное содержание капролактама будет еще больше. В то же время содержание

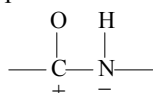
Таблица 1

Содержание непрореагировавшего капролактама в полиамиде

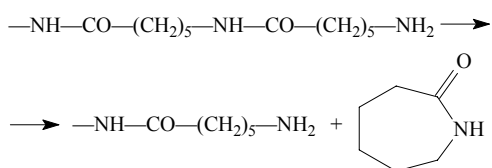
Температура полимеризации, °С	220	230	240	250	260
Содержание капролактама в полиамиде, %(масс.)	5,74	6,31	6,92	7,58	8,30

капролактама в товарном полиамиде не должно превышать 3%(масс.), поэтому в технологии предусмотрена операция деполимеризации, заключающаяся в отмывке (экстракции) незаполимеризовавшегося капролактама и олигомеров горячей водой.

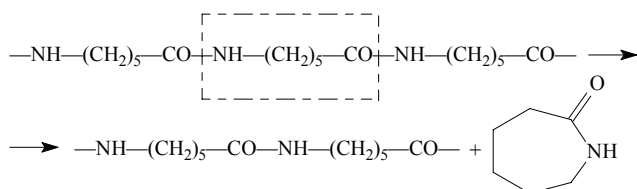
Поскольку связь атома азота с углеродом карбонильной группы полярна



что обуславливает ее большую чувствительность к действию различных полярных агентов и температуре, она легко разрывается под влиянием кислот, щелочей, аминов и температуры. В результате этих реакций — гидролиза, аммонолиза, ацидолиза и других — наблюдается деструкция макромолекул полимера. Так, возможна следующая реакция, приводящая к выделению свободного мономера:



В работе [12] показано, что для поликапроамида характерно выделение капролактама из любого участка цепи в результате внутримолекулярного отщепления мономерного звена:



В результате протекания реакций деструкции полимера происходит понижение характеристической вязкости и уменьшение молекулярной массы полиамида. При этом в

полимере увеличивается содержание свободного капролактама, и он добавляется к тому количеству, которое остается в полимере вследствие неполной завершенности полимеризации — так называемый рецикловый капролактама.

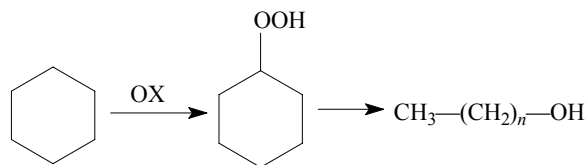
Во фракции рециклового капролактама содержатся олигомеры и различные низкомолекулярные вещества, выделяющиеся при десорбции из полимера, поэтому особое внимание обращают на очистку рециклового капролактама от примесей.

Ниже рассмотрено влияние рециклового капролактама на качество полиамида.

### Возможные пути образования примесей в капролактаме

Производство капролактама складывается из стадий окисления циклогексана до циклогексанона, перевода его в оксим с последующей перегруппировкой в капролактама (см. схему). В процессах окисления и переработки оксида с получением циклогексанона (>99,9%) образуется более 50 разнообразных примесных соединений, которые вносят вклад в загрязнение товарного капролактама [1]. В работе [13], выполненной Департаментом физической химии и промышленных процессов Университета г. Мадрида приводится перечень примесей, присутствие которых в капролактаме доказано, и высказываются гипотезы их формирования.

Первичные и вторичные спирты образуются на стадии окисления циклогексана:



Пентиламин, гексиламин и гептиламин могут обра-

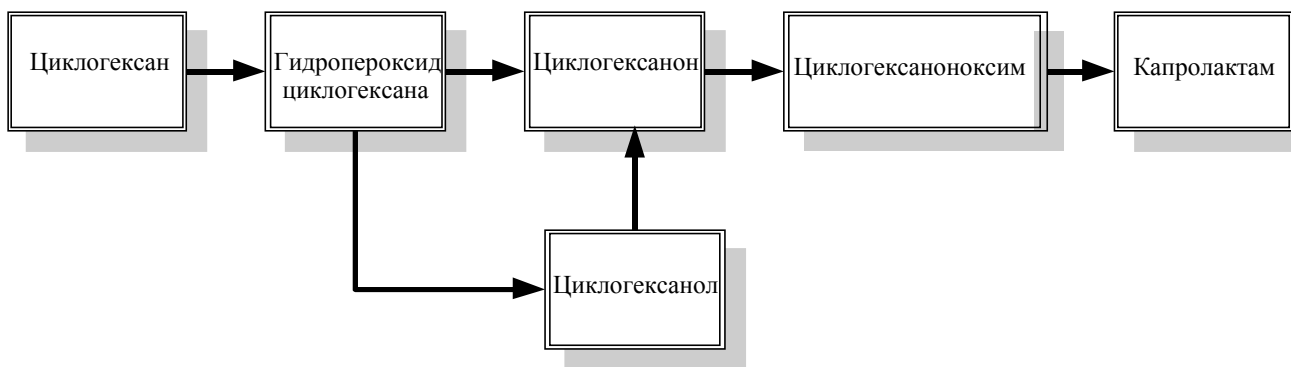
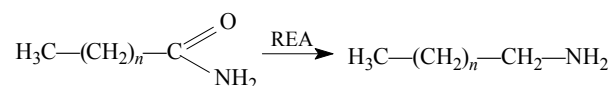
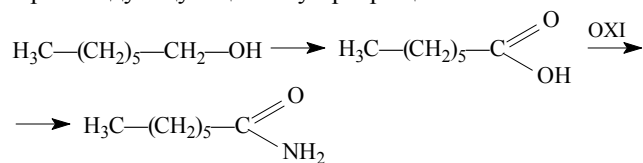


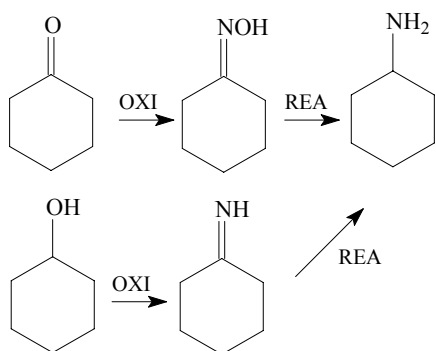
Схема получения капролактама

зываются на стадии оксимирования циклогексанола через следующую цепочку превращений:

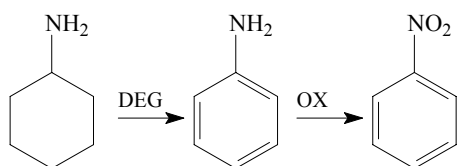


где  $n = 4, 5, 6$ , OXI — оксимирование, REA — восстановление.

Циклогексиламин может быть образован из циклогексаноноксима или циклогексилимина (получаемого при взаимодействии циклогексанола с гидросиламин-сульфатом):

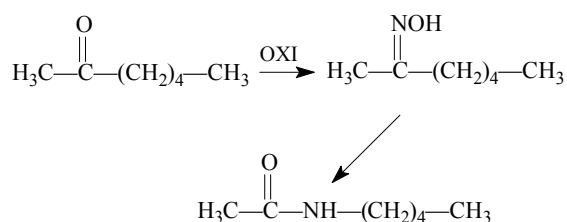


Присутствие анилина в капролактаме можно объяснить, исходя из предположения, что в условиях перегруппировки циклогексаноноксима в капролактаме он образуется вследствие дегидрирования циклогексиламина. Далее анилин может в условиях синтеза капролактама окисляться до нитробензола.

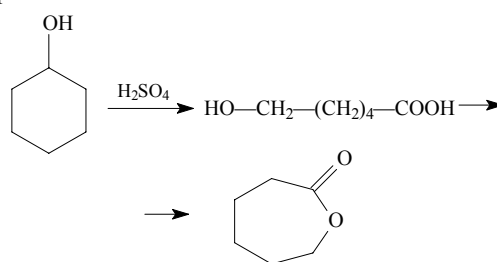


где DEG — дегидрирование, OX — окисление.

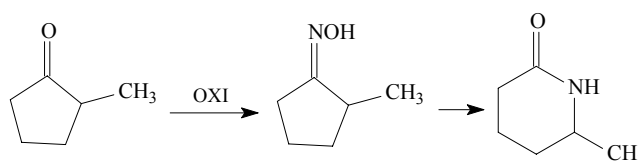
Самый вероятный процесс образования пентилацетамиды из 2-гептанона — примеси в циклогексаноне — осуществляется на стадии оксимирования:



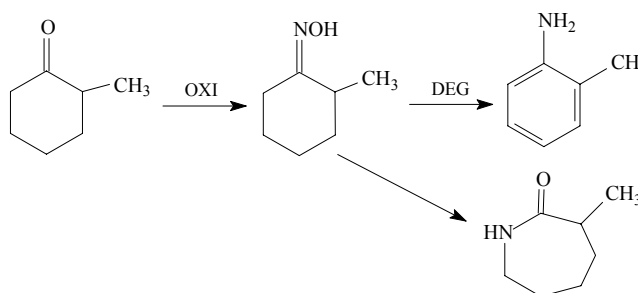
Гидроксикапроновая кислота, получаемая из циклогексанола в реакторе перегруппировки, может давать  $\epsilon$ -капролактон:



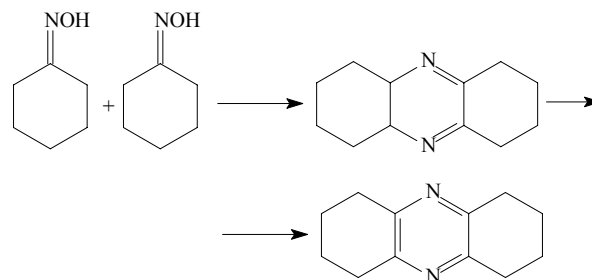
Метилвалеролактам может быть образован на стадии оксимирования и перегруппировки из метилциклопентанона — примеси, возможно присутствующей в циклогексане:



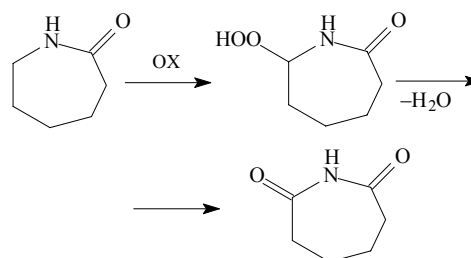
Толуидины, также как и метилкапролактам, могут образоваться из метилциклогексанола согласно следующим превращениям:



В конечном товарном продукте обнаруживается также октагидрофеназин, образующийся на стадии перегруппировки циклогексаноноксима:



И наконец, адипимид может образоваться следующим образом:



### Экспериментальное изучение качества товарных капролактама и полиамида. Оперативный контроль качества продуктов

Мы провели исследования некоторых образцов товарного капролактама и товарного полиамида, изготовленного с использованием рециклового капролактама и без добавки рециклового продукта. Для анализа применялись стандартные методы (определение температуры плавления, растворимости, аминного числа), а также хромато-масс-спектрометрия и ИК-спектроскопия.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа: прибор Finnigan Traice DSQ с использованием электронной ионизации (возможна химическая ионизация изобутаном); колонка RTX 5MS, длина 15 м, толщина стенки 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм; температура инжектора 250 °С;

температура соединительной линии между хроматографом и масс-спектрометром 300 °С; температура колонки 60—320 °С, скорость подъема температуры 15 °С/мин; расход газа-носителя 1,3 мл/мин; газ-носитель — гелий.

ИК-анализ выполнялся на приборе Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне частот 4400—600 см<sup>-1</sup>.

В табл. 2. приведены параметры ИК-спектров для некоторых кислородсодержащих соединений [14].

#### Анализ капролактама

Результаты анализа проб капролактама показали присутствие в нем вкраплений твердых кристаллов неизвестного строения с температурой плавления более 200 °С; молярная масса — 1300 г/моль. Из опробованных растворителей различной полярности (вода, циклогексан, бензол, нитробензол, органические и неоргани-

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах некоторых кислородсодержащих соединений

ИК-полоса	Функциональная группа	Соединение	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	
ν <sub>OH</sub>	—C—OH	Спирты первичные	3635	
		Спирты вторичные	3622	
		Спирты третичные	3618	
		Циклогексанол	3620	
		Циклододеканол	3596	
	—COOH	Циклогексилгидропероксид	3550	
		Циклододецилгидропероксид	3552	
	Ar—OH	Фенол	3612	
		—C=N—OH	Циклогексаноноксим	3608
			Циклододеканоноксим	3605
	ν <sub>NH</sub>	—CONH <sub>2</sub>	Хлорциклододеканоноксим	3596
			Амиды первичные	3542 3423
—CO—NH—		Капролактама (мономер, димер)	3427 3200 3080	
		—CO—	Циклогексанон	1715
			Циклододеканон	1711
—COOR			Сложные эфиры	1725—1740
	Циклогексилкапроат		1730	
	Циклододециллаурат	1730		
ν <sub>CO</sub>	—CO—NH—	Циклододецилформат	1725	
		Амиды первичные	1672	
	C—NO <sub>2</sub>	Капролактама	1672	
		Додекалактама	1681	
		Нитроциклогексан	1545 1379	
ν <sub>NO</sub>	Ar—NO <sub>2</sub>	Нитробензол	1526 1349	
		CO—NO <sub>2</sub>	Циклогексилнитрат	1635
	Циклододецилнитрат		1623	
	C(Cl)—NO		1,1-Хлорнитрозоциклододекан	1561 1581

Результаты обработки ИК-спектров образцов полиамида			
№ образца	Получение полиамида	Разность между высотами пиков функциональных групп и $\text{CH}_2$ -групп, мм	
		$\text{NH}_2$	$\text{COO}$
1	Без рециклового капролактама	13,5	13,5
2	То же	14	19
3	С добавкой рециклового капролактама	8	14
4	То же	9,5	17
5	—	4,5	6

ческие кислоты и т.д.) кристаллическое вещество растворяется (при 25 °С) только в сильнополярных растворителях, таких как концентрированная серная кислота и нитробензол. С повышением температуры растворимость вещества увеличивается.

По данным ИК исследований установлено, что в веществе имеются N—H-связи (полоса поглощения  $3300\text{ см}^{-1}$ ), C—H-алифатические связи ( $2900\text{ см}^{-1}$ ) и связи C=O ( $1640\text{—}1540\text{ см}^{-1}$ ), полоса в интервале  $2800\text{—}3300\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в кристаллах димера капролактама.

Как было показано выше, в присутствии некоторых веществ, например воды, и при повышении температуры происходит раскрытие цикла капролактама с образованием аминокaproновой кислоты, которая инициирует реакцию полимеризации. С учетом этого и на основании проведенных анализов была предложена следующая версия: обнаруженные кристаллы в капролактаме, вероятнее всего, являются продуктом полимеризации капролактама или аминокaproновой кислоты, что подтверждается следующим показателем — аминное число составляет 2,75 мг HCl/г полимера.

Для достоверного определения источника нежелательной полимеризации при выделении капролактама необходимо провести тщательный анализ технологической цепочки получения и выделения капролактама с целью определения аминокислот в реакционной массе.

#### Анализ полиамида

Учитывая, что основное количество примесей накапливается в рецикловом капролактаме, и принимая во внимание сложность его очистки, мы предложили оперативный способ оценки качества полиамида. Этот способ основан на ИК-спектроскопическом измерении разности высот пиков аминных или карбоксильных групп и групп  $\text{CH}_2$  в пробах полиамида. Аминная группа характеризуется частотой  $3303,8\text{ см}^{-1}$ , карбонильная —  $1639,4\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  —  $2933,5\text{ см}^{-1}$ . Результаты обработки ИК-спектров представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, образцы полиамида, полученные из товарного капролактама без рецикла (№ 1, 2),

показывают более высокое содержание концевых карбоксильных и аминных групп (13,5—14 и 13,5—19, соответственно) против этих групп (4,5—9,5 и 6—17) в полиамиде из товарного капролактама, разбавленного рецикловым капролактамом.

Таким образом, определив содержание аминных и карбоксильных групп в полиамиде и зная разности между высотами ИК-пиков групп, можно построить зависимость между этими параметрами, которая позволит оперативно оценивать качественные показатели производимого полиамида, а также качество товарного капролактама, поступающего на полимеризацию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: изд. МГУ, 1962.
2. Методы синтеза мономеров для гетерогенных волоконобразующих полиимидов. М.: ВЦНИТИ, 1961, с. 3—51.
3. Коршаков В.В., Хайтин Б.И. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 489 с.
4. Вольф Л.А., Хайтин Б.И. Производство поликапроамида. М.: Химия, 1977.
5. Duda A. Makromol. Rapid Commun., 1994, v. 15, № 6, p. 559.
6. Sebenda J. Makromol. Schi A,B, 1993, v. 30, № 9—10, p. 669.
7. Волкова Т.В., Курашев В.В. Высокомолекулярное соединение, 1992, т. 34, № 3, с. 25.
8. Пиццев Д., Станев Е. и др. Год. высш. химико-техн. инст. София, 1988, т. 30, № 1, с. 237.
9. Принципы создания композиционных полимерных материалов. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. М.: Химия, 1990.
10. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярное соединение. Учебник для ВУЗов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та. М.: Изд-во «Академия», 2003, 368 с.
11. Химическая энциклопедия. Т. 1. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1988, с. 573.
12. Рафиков Л.Р., Сорокина Р.А. Высокомолекулярное соединение, 1959, т. 1, с. 549.
13. Jodra L.G., Romero A., Garcid-Ohoa F., Aracil. J. J. Appl. Polimer. Sci., 1981, v. 26, p. 3282.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.