

Технология производства алифатических и ароматических полиамидов

Исходные продукты

Исходными продуктами для получения ПА являются лактамы и аминокислоты, а также диамины и дикарбоновые кислоты. ϵ -Капролактамы легко растворяются в воде и в большинстве органических растворителей. При гидролизе образуется ϵ -аминокапроновая кислота.

		$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
	ϵ -капролактамы	68,5-69	262
	ω -доделактамы	152-153	182(266Па)
$H_2N-(CH_2)_6-COOH$	ω -аминоэнантовая кислота	194-195	—
$H_2N-(CH_2)_{10}-COOH$	11-аминоундекановая кислота	185-186	—
	Адипиновая кислота	149-150	265(13,3 кПа)
$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	Себациновая кислота	134,5	254(13,3 кПа)
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	Гексаметилендиамин	39	204
	m-фенилендиамин	63-64	287
	p-фенилендиамин	147	267

Производство поликапроамида (полиамид 6)

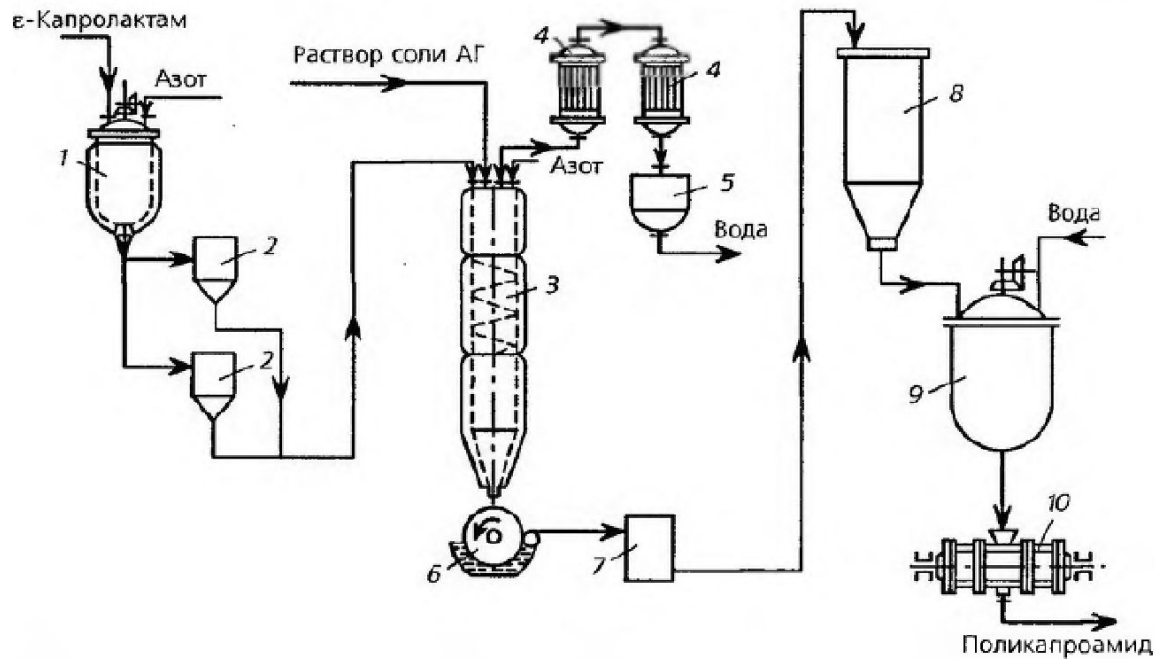
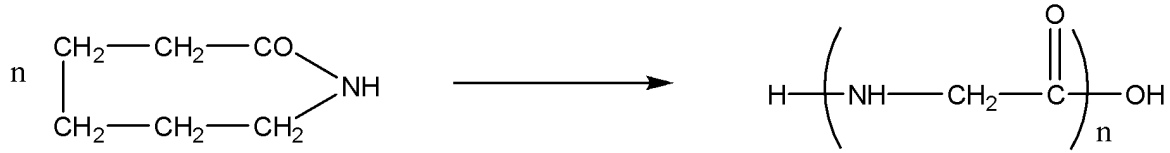
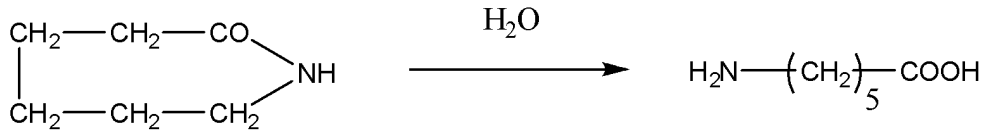


Схема производства поликапроамида непрерывным методом:
 1 — плавитель; 2 — фильтры; 3 — реактор; 4 — теплообменники; 5 — сборник; 6 — вращающийся барабан; 7 — резательный станок; 8 — бункер; 9 — промыватель-экстрактор; 10 — вакуум-сушилка

Поликапроамид получают из капролактама в расплаве в присутствии водного раствора соли АГ. Подготовка сырья заключается в плавлении капролактама и приготовлении 50%-ного водного раствора соли АГ. Капролактама с помощью шнекового питателя подают в плавитель **1** и нагревают до 90—95 °С. Шнековый питатель работает автоматически в зависимости от уровня жидкого капролактама в плавителе. Капролактама непрерывно поступает через фильтр **2** в реактор колонного типа **3**. В него же непрерывно подается раствор соли АГ.

Реактор представляет собой вертикальную трубу (или колонну) диаметром, на-пример, 250 мм и высотой 6000 мм, снабженную рубашкой для обогрева. Внутри колонны расположены горизонтальные перфорированные тарелки на расстоянии 300 мм одна от другой, которые способствуют турбулизации и перемешиванию реакционной массы при движении ее сверху вниз. Колонна заканчивается конусом и фильтрой для слива полимера.

Реактор и фильера обогреваются парами высокотемпературного теплоносителя, например, динила до 270 °С. В реактор подают 26-30 л/ч капролактама и 2,5-3,0 л/ч 50 %-ного раствора соли АГ.

В процессе реакции выделяется вода, пары которой, выходя из реактора, увлекают за собой и пары капролактама. Смесь паров поступает в теплообменники **4**, в которых капролактама конденсируется и стекает обратно в реактор, а вода собирается в сборнике **5**. Конверсия мономера 88-90 %. Расплавленный полимер из реактора поступает под давлением в фильеру, откуда выдавливается через щель на холодную поверхность вращающегося барабана **6** (или в ванну с холодной проточной водой), где охлаждается и в виде лент поступает на измельчение в резательный станок **7**. Крошку полимера собирают в бункере **8**, а затем передают в промыватель-экстрактор **9**, в котором она промывается горячей водой для удаления непрореагировавшего капролактама. Высушивают крошку в вакуум-сушилке **10** при температуре не выше 125-130°С до содержания влаги 0,1 %.

В поликапроамиде, выгружаемом из реактора **3**, содержится до 10-12 % непрореагировавшего капролактама и низкомолекулярных полимеров. Они снижают физико-механические свойства полиамида, и поэтому их удаляют экстракцией горячей водой.

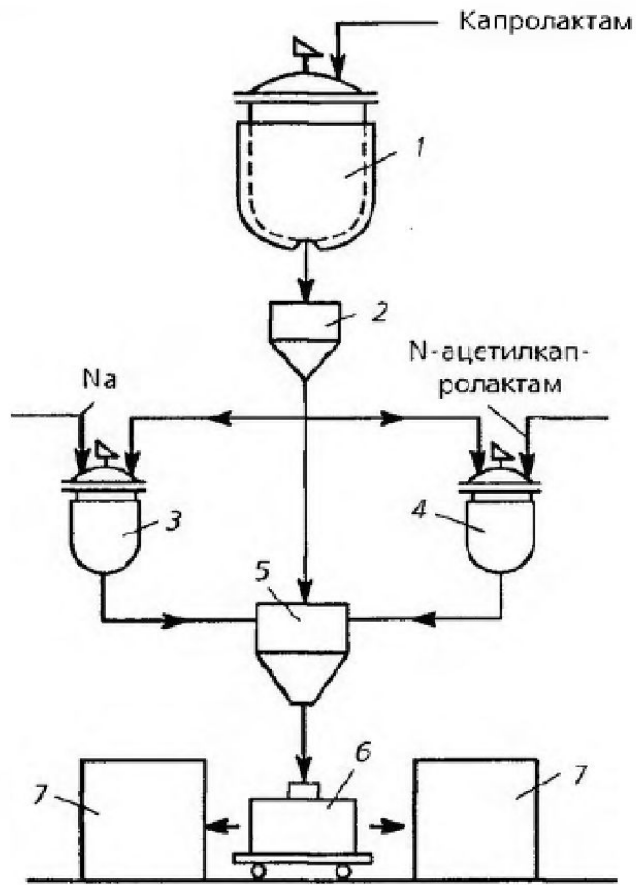
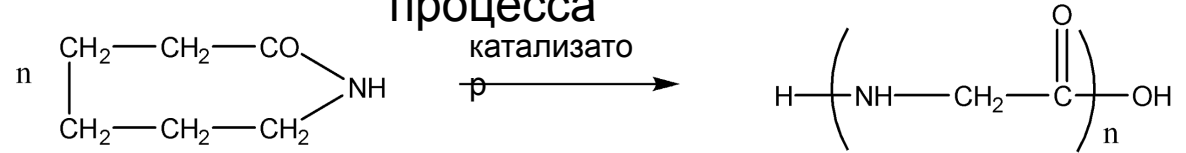


Схема процесса



Для получения капролона В в формах высушенный капролакта́м плавят при 85-90 °С в плавителе **1**, часть его после фильтрования на фильтре **2** смешивают с катализатором 0,6 % мол. Na в смесителе при 95-100 °С и получают раствор Na-соли капролакта́ма в капролакта́ме. Сокатализатор N-а́цетилкапролакта́м в количестве 0,6 % мол. также растворяют в капролакта́ме в смесителе **4**. Затем все растворы, нагретые до 135-140 °С, с помощью дозировочных насосов подают в смеситель **5**, перемешивают и заливают в формы **6**. Формы устанавливают в термошкафы **7** на 1-1,5 ч для полимеризации при постепенном повышении температуры от 140 до 180 °С.

Ряд физико-механических свойств поликапроамида, получаемого анионной полимеризацией, в 1,5-1,6 раза выше свойств полимера, изготовляемого гетеролитической полимеризацией. Полимер не нуждается в отмывке от капролакта́ма, так как его содержание не превышает 1,5-2,5 %.

Схема производства поликапроамида в формах:

- 1 — плавитель; 2 — фильтр; 3 — смеситель капролакта́ма с Na-солью капролакта́ма; 4 — смеситель капролакта́ма с N-а́цетилкапролакта́мом; 5 — смеситель всех компонентов; 6 — форма; 7 — термошкафы

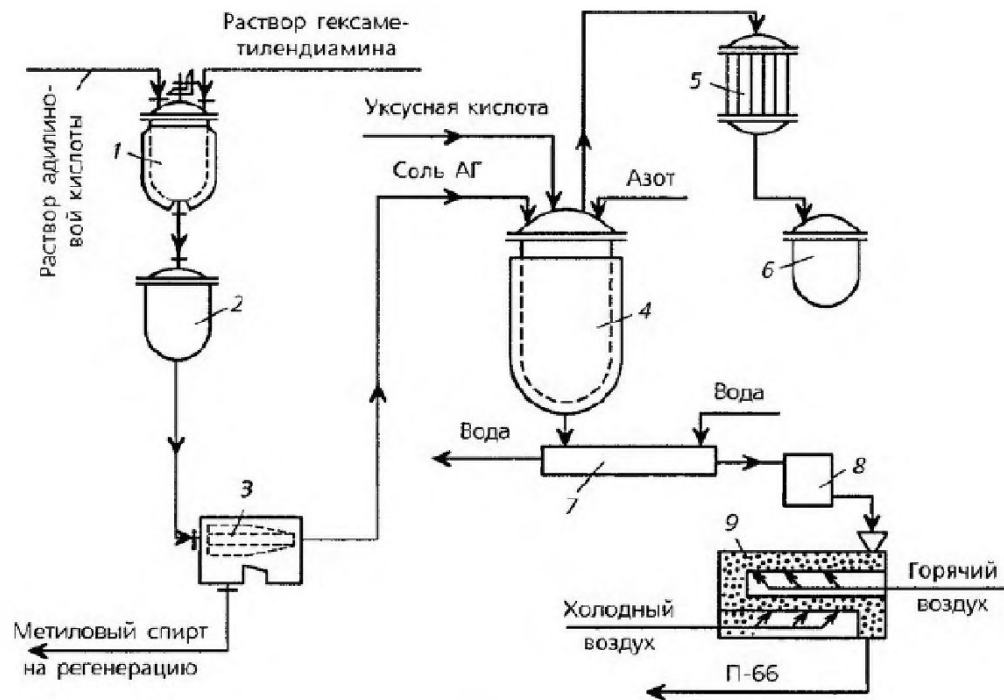


Схема производства полигексаметиленадипаида:

- 1 — смеситель; 2 — промежуточная емкость; 3 — центрифуга; 4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — приемник; 7 — ванна; 8 — резательный станок; 9 — сушиллка

Соль АГ готовят смешением 20 %-ного метанольного раствора адипиновой кислоты с 50-60 %-ным метанольным раствором гексаметилендиамина в смесителе 1. При охлаждении выделяются кристаллы соли АГ, которые осаждаются в промежуточной емкости 2 и отделяются от метилового спирта в центрифуге 3. Затем соль АГ подают в реактор-автоклав 4, в который загружают также уксусную кислоту из расчета 0,2-0,5 % от массы соли. Соль АГ — белый кристаллический порошок с температурой плавления 190-191 °С, нерастворимый в холодном метиловом спирте, но хорошо растворимый в воде.

Реактор-автоклав представляет собой цилиндрический аппарат объемом 6-10 м3, выполненный из хромоникелевой стали и снабженный рубашкой для обогрева высокотемпературным теплоносителем (динилом или паром). Поликонденсацию проводят в атмосфере азота при постепенном нагреве реакционной смеси до 220 °С и давлении 16-17 МПа в течение 1-2 ч, от 220 до 270-280 °С в течение 1-1,5 ч, а затем снижают давление до атмосферного на 1 ч и снова повышают давление до 16—17 МПа. Такие операции проводят несколько раз. При снижении давления выделяющаяся в реакции вода закипает, пары ее удаляются из автоклава, перемешивая расплав полимера. Общая продолжительность процесса поликонденсации составляет 6-8 ч.

Контроль процесса ведут по количеству выделившейся воды, пары которой конденсируются в холодильнике 5, а конденсат стекает в мерник 6.

По окончании реакции расплав ПА с помощью сжатого азота через обогреваемую фильеру в виде лент продавливается в ванну 7 с проточной водой, в которой быстро охлаждается, и поступает на измельчение в резательный станок 8. Гранулы полиамида сушат в сушиллке 9 струей горячего воздуха и затем подают на упаковку.