

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИАМИДА-6****М.В. Баранников, В.С. Поляков, Ю.М. Базаров, Г.В. Осипова, К.А. Кривенко**

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: newmichael2014@gmail.com

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены образцы гранулята высоковязкого полиамида-6:*

- 1) промышленного производства,*
- 2) гранулята после проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации,*
- 3) гранулята после последовательно проведенных процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления.*

*Определены температуры и энтальпии плавления полимера исходного и подвергнутого технологическим термодинамическим процессам. Доказаны изменения кристаллической структуры полимера в ходе проведения процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления. Показано влияние содержания низкомолекулярных соединений и температурных параметров вышеобозначенных процессов на степень кристалличности полимера.*

**Ключевые слова:** полиамид-6, совмещенная сушка-демономеризация, переработка полимеров, степень кристалличности

**INVESTIGATION OF CHANGES IN THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF POLYAMIDE-6****M.V. Barannikov, V.S. Polyakov, Y.M. Bazarov, G.V. Osipova, K.A. Krivenko**

Department of chemistry and technology of high-molecular compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000  
E-mail: newmichael2014@gmail.com

*Samples of high-viscosity polyamide-6 granulate were investigated by differential scanning calorimetry:*

- 1) industrial production granulate,*
- 2) granulate after the process of combined drying-demonomerization,*
- 3) granulate after consecutively carried out processes of combined drying-demonomerization and remelting.*

*The temperatures and enthalpies of melting of the original and subjected to technological thermodynamic processes polymers were determined. Changes in the crystal structure of the polymer during the combined drying-demonomerization and remelting processes have been proven. The effect of the content of low molecular weight compounds and the temperature parameters of the above processes on the degree of polymer crystallinity is shown.*

**Key words:** polyamide-6, combined drying-demonomerization, polymer conversion, degree of crystallinity

**Для цитирования:**

Баранников М.В., Поляков В.С., Базаров Ю.М., Осипова Г.В., Кривенко К.А. Исследование изменения степени кристалличности полиамида-6. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 82–86. DOI: 10.6060/rcj.2022664.11.

**For citation:**

Barannikov M.V., Polyakov V.S., Bazarov Y.M., Osipova G.V., Krivenko K.A. Investigation of changes in the degree of crystallinity of polyamide-6. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 82–86. DOI: 10.6060/rcj.2022664.11.

Основными структурными параметрами, ответственными за эксплуатационные, прежде всего, деформационно-прочностные и диффузионно-сорбционные свойства кристаллизующихся полимеров, является плотность упаковки, дефектность структуры и степень кристалличности [1]. Широко изучено влияние наполнителей, введенных в полимеры [2-6], физико-механических воздействий [7-10] на данные параметры. При этом малое внимание уделяется тому, что эти показатели непосредственно связаны со способами производства полимеров, методами их переработки и являются показателями, чувствительными к изменению условий получения изделий [11-13].

Целью данной работы было исследование изменения кристаллической структуры полиамида-6 в ходе подготовки гранулята полимера к процессам переработки и в ходе его переработки.

Нами разрабатывается процесс подготовки гранулята – совмещенная сушка-демономеризация [14-17].

Настоящая работа является продолжением серии работ [18-19], посвященных изучению процессов совмещенной-сушки-демономеризации и повторного плавления полиамида-6 (ПА-6) и влиянию технологических параметров данных процессов на свойства гранулята полимера.

Степень кристалличности полиамида-6 зависит от количества низкомолекулярных соединений (НМС) – капролактама (КЛ) и его олигомеров, находящихся в полимере. Количество НМС также влияет на температуру плавления полимера. С ростом их содержания температура плавления полимера уменьшается. Чтобы проанализировать изменение данных характеристик гранулята ПА-6 в ходе процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления, было проведено исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов исходного гранулята ПА-6 высоковязкого и образцов после проведения вышеупомянутых процессов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных образцов применялись образцы гранулята полиамида-6, согласно [20].

Процесс совмещенной сушки-демономеризации проводили на опытно-экспериментальной установке лабораторного масштаба в потоке инертного газа-азота при определенной температуре [21].

Повторное плавление выполняли в стеклянных ампулах, заполненных подготовленным гранулятом ПА-6 в течении 15 мин при  $T=270\pm 0,1^\circ\text{C}$  [22].

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  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . 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 3 стандартных веществ в интервале от  $-86$  до  $950^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения температуры образцов была равна  $0,1^\circ$ , чувствительность к тепловому потоку составляла до  $4\text{ мкВ}/\text{мВт}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования фазовых переходов в образцах исходного высоковязкого гранулята ПА-6 и в образцах после проведения процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления представлены соответственно на рисунках 1-3.

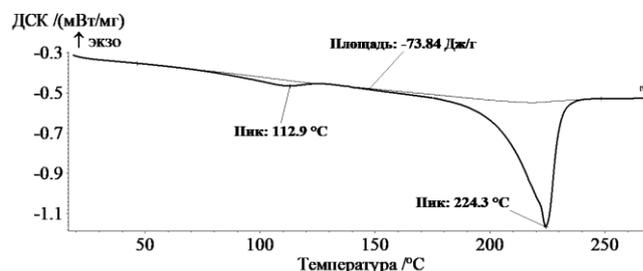


Рис. 1. Результаты ДСК-исследований образца 1 (исходный образец ПА-6)

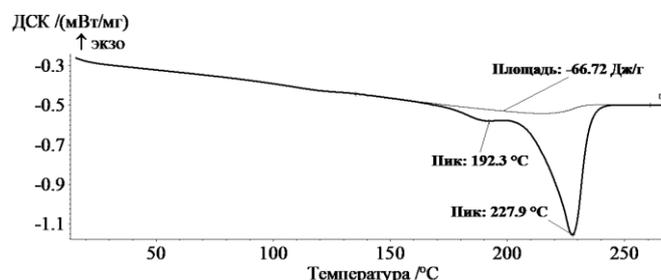


Рис. 2. Результаты ДСК-исследований образца 2 (образец ПА-6 после проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации)

Результаты анализа полученных термограмм представлены в табл. 1.

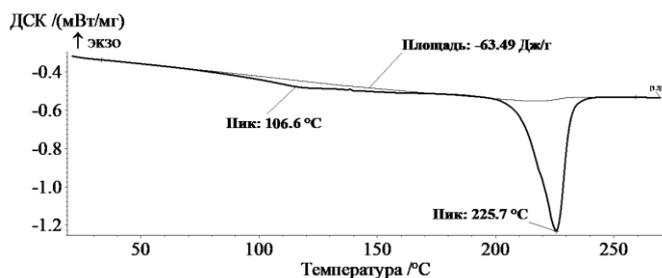


Рис. 3. Результаты ДСК-исследований образца 3 (образец ПА-6 после проведения процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления)

Таблица 1

Температуры ( $T_{пл}$ ) и энтальпии ( $\Delta H$ ) плавления гранулята ПА-6 до и после проведения процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления

образец	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{общ}$ , Дж/г	$\Delta H_{пол}$ , Дж/г
1	224,3	73,84	60,95
2	227,9	66,93	66,72
3	225,7	63,49	55,47

В приведенных данных:

образец 1 – образец высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства;

образец 2 – образец после проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации ( $T=160$  °C,  $\tau=60$  ч,  $L = 36$  л/ч);

образец 3 – образец высоковязкого гранулята ПА-6 после проведения процессов совмещенной сушки-демономеризации ( $T=160$  °C,  $\tau=60$  ч,  $L=36$  л/ч) и повторного плавления ( $T=270$  °C,  $\tau=15$  мин);

$\Delta H_{общ}$  – энтальпия процесса плавления олигомеров и собственно полимера;

$\Delta H_{пол}$  – энтальпия процесса плавления собственно полимера.

Полиамид-6 – аморфно-кристаллический полимер. Поэтому в процессе его обработки при высоких температурах его структура изменяется. В процессе совмещенной сушки-демономеризации гранулята ПА-6 степень кристалличности полимера увеличивается за счет «отжига», а в процессе повторного плавления происходит разрушение его кристаллической структуры. Подтверждением изменений степени кристалличности полимера в ходе процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления является изменение энтальпии его плавления.

ДСК-исследования образца 1 показывают наличие КЛ в грануляте полимера, температура плавления которого составляет 112,9 °C. При этом общая энтальпия плавления КЛ и ПА-6 составляет 73,84 Дж/г, а энтальпия плавления собственно ПА-6 – 60,95 Дж/г. Данные значения принимаются исходными для оценки изменения степени кристалличности полимера в ходе процессов совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления.

Практически полное удаление капролактама из гранулята ПА-6 и встраивание олигомеров в полимерную цепь за счет дополимеризации в процессе совмещенной сушки-демономеризации при  $T=160$  °C доказываются ДСК-исследованиями образца 2. На рис. 2 не наблюдается пика плавления КЛ, а, следовательно, уменьшается общая энтальпия плавления. При этом энтальпия плавления собственно полимера увеличивается до 66,72 Дж/г. Это доказывает увеличение степени кристалличности полимера в ходе проведения процесса ССД.

А так как полимер обладает «термодинамической и структурной памятью» (температуры синтеза полимера и повторного плавления совпадают и составляют 270 °C), он старается вернуться к исходному состоянию. В ходе процесса плавления идет процесс деполимеризации с образованием капролактама и олигомеров. Это доказываются ДСК-исследованиями образца 3. Можно заметить пик плавления образовавшегося капролактама, соответствующего температуре 106,6 °C. Наблюдается уменьшение как общей энтальпии плавления до 63,49 Дж/г, так и собственно полимера до 55,47 Дж/г. Это доказывает уменьшение степени кристалличности полимера в результате повторного плавления, однако вследствие короткого времени процесса плавления гранулята ПА-6 последняя не достигает первоначального уровня.

*Исследование выполнено в рамках выполнения программы «Старт-1» Фонда содействия инновациям (договор № 4575ГС1/73919)*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. *Фатоев И.И., Мустафоев Х.М., Фозилов Х.С., Гайбуллаева А.Ф., Фозилов С.Ф., Бектурганова С.С.* О кристаллизации и дефектности структуры наполненных полимерных материалов. *Universum: технические науки*. 2021. № 12-5(93). С. 68-72.
2. *Лебедев С.М., Амитов Е.Т., Микутский Е.А.* Биоразлагаемые электропроводящие композиции на основе поликапролактона, наполненного углеродными нанотрубками. *Известия вузов. Физика*. 2019. Т. 62. № 10(742). С. 3-11. DOI 10.17223/00213411/62/10/3.
3. *Жирикова З.М., Алоев В.З.* Взаимосвязь структурных характеристик и модуля упругости дисперсно-наполненных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Изв. Каб.-Балк. Гос. агр. ун. им. В.М. Кокова*. 2022. № 1(35). С. 98-104. DOI 10.55196/2411-3492-2022-1-35-98-104.
4. *Рахмонкулов А.А., Хайдаров Т.З., Рузиев Р.Т.* Влияние бинарных наполнителей на теплофизические свойства политетрафторэтилена. *Universum: технические науки: электрон. научн. журн*. 2021. 4(85).
5. *Нефедов В.В.* Влияние минерального наполнителя на степень кристалличности вторичного полиэтилентерефталата. *Совр. пром. и гражд. строительство*. 2021. Т. 17. № 4. С. 213-223.
6. *Непомнящих В.В., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Рудаков Г.Ф.* О связи между поверхностной энергией полимера и механическими свойствами наполненных полиолефиновых композиций. *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. № 8(243). С. 53-55.
7. *Головкова Е. А., Теллов А.А., Цетлин М.Б., Белоусов С.Е.* Влияние трения на степень кристалличности композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена с квазикристаллическим наполнителем Al-Cu-Fe. *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 4. С. 635-639. DOI 10.31857/S0023476120040098.
8. *Смолянский А.С., Арсентьев М.А., Рашковский А.Ю., Политова Е.Д.* Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена. *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 4. С. 529-534. DOI: 10.1134/S0023476119040210.
9. *Жазаева Е.М., Шадов З.О., Тхакахов Р.Б.* Структурирование смесей на основе кристаллизующихся полимеров под действием термообработки. *Изв. Каб.-Балк. Гос. агр. ун. им. В.М. Кокова*. 2019. Т. 9. № 4. С. 26-29.
10. *Витрик О.Б., Кульчин Ю.Н., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.* Морфологические особенности и смачиваемость поверхности политетрафторэтилена, текстурированной методом лазерной абляции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 126-132. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5981.
11. *Фатоев И.И., Ашууров Ф.Б., Ашууров Ф.Н., Султонов Ж.Ш., Мукимов Ш., Мирзоев А.* Влияние технологических факторов на дефектность структуры полимерных композиционных материалов. *Композиционные материалы*. 2018. N 1. С. 72-73.
12. *Фатоев И.И., Ашууров Ф.Б., Ашууров Ф.Н., Рахматов Т.М., Рахматов Р.Ш.* Влияние технологии переработки высоконаполненных полимерных материалов на дефектность их структуры. *Научный вестник Бухарского государственного университета*. 2017. № 3. С. 19-25.
1. *Fatoyev I.I., Mustafoyev Kh.M., Fozilov Kh.S., Gaibullaeva A.F., Fozilov S.F., Bekturganova S.S.* On crystallization and defectiveness of the structure of filled polymeric materials. *Universum: tekhnicheskie nauki*. 2021. N 12-5(93). P. 68-72 (in Russian).
2. *Lebedev S.M., Amitov E.T., Mikutsky E.A.* Biodegradable electrically conductive compositions based on polycaprolactone filled with carbon nanotubes. *Izvestiya vuzov. Fizika* 2019. V. 62. N 10(742). P. 3-11 (in Russian). DOI 10.17223/00213411/62/10/3.
3. *Zhirikova Z.M., Alov V.Z.* Interrelation of Structural Characteristics and Modulus of Elasticity of Particulate-Filled Polymer Composites Based on Ultra High Molecular Weight Polyethylene. *Izv. Kab.-Balk. Gos. agr. un. im. V.M. Kokova*. 2022. N 1(35). P. 98-104 (in Russian). DOI 10.55196/2411-3492-2022-1-35-98-104.
4. *Rakhmonkulov A.A., Khaidarov T.Z., Ruziev R.T.* Influence of binary fillers on thermophysical properties of polytetrafluoroethylene. *Universum: tekhnicheskie nauki: elektron. nauchn. zhurn*. 2021. 4(85) (in Russian).
5. *Nefedov V.V.* Effect of mineral filler on the degree of crystallinity of secondary polyethylene terephthalate. *Sovr. prom. i grazhd. stroitel'stvo*. 2021. V. 17. N 4. P. 213-223 (in Russian).
6. *Nepomnyashchikh V.V., Lyamkin D.I., Zhemerikin A.N., Rudakov G.F.* On the relationship between the surface energy of a polymer and the mechanical properties of filled polyolefin compositions. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2021. V. 35. N 8(243). P. 53-55 (in Russian).
7. *Golovkova E.A., Teplov A.A., Tsetlin M.B., Belousov S.E.* Influence of friction on the degree of crystallinity of composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and polytetrafluoroethylene with Al-Cu-Fe quasicrystalline filler. *Kristallografiya*. 2020. V. 65. N 4. P.635-639 (in Russian). DOI: 10.31857/S0023476120040098.
8. *Smolyansky A.S., Arsentiev M.A., Rashkovsky A.Yu., Politova E.D.* Radiation-induced changes in the degree of crystallinity of powdered polytetrafluoroethylene. *Kristallografiya*. 2019. V. 64. N 4. P. 529-534 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023476119040210.
9. *Zhazaeva E.M., Shadov Z.O., Tkhakakhov R.B.* Structuring of mixtures based on crystallizing polymers under heat treatment. *Izv. Kab.-Balk. Gos. agr. un. im. V.M. Kokova*. 2019. V. 9. N 4. P. 26-29 (in Russian).
10. *Vitrik O.B., Kulchin Y.N., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V.* Morphological features and wettability of polytetrafluoroethylene surface textured by laser ablation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 11. P. 126-132. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5981.
11. *Fatoyev I.I., Ashurov F.B., Ashurov F.N., Sulstonov Zh.Sh., Mukimov Sh., Mirzoev A.* Influence of technological factors on the defectiveness of the structure of polymer composite materials. *Kompozitsionnye materialy*. 2018. N 1. P. 72-73 (in Russian).
12. *Fatoyev I.I., Ashurov F.B., Ashurov F.N., Rakhmatov T.M., Rakhmatov R.Sh.* Influence of processing technology of highly filled polymeric materials on the defectiveness of their structure. *Nauchnyy vestnik Bukharskogo gosuniversiteta*. 2017. N 3. P. 19-25 (in Russian).

13. Слечук И., Семешко О.Я., Асаулюк Т.С., Сарибекова Ю.Г. Исследование физико-химических свойств стирол-акриловых и уретановых полимеров, используемых в отделке текстильных материалов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 88–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6091.
14. Липин А.А. Моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации гранулированного поликапроамида. Вест. Тамб. Гос. тех. ун. 2011. Т. 7. № 2. С. 397-402.
15. Липин А.А., Липин А.Г., Баранников М.В. Кинетика демономеризации полиамида-6 в токе инертного газа. Современные наукоемкие технологии Региональное приложение 2016. № 2. С. 91-98.
16. Липин А.А. Математическая модель периодического процесса сушки-демономеризации полиамида-6. Мат. мет. в техн. и техн. – ММТТ. 2014. Т. 68. № 9. С. 20-22.
17. 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. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 47-50.
18. Баранников М.В., Голубева М.А., Базаров Ю.М., Койфман О.И. Исследование проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6. Пластические массы. 2020. № 11-12. С. 61-62. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-61-62.
19. 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.
20. ОСТ 6–06–С9 – 93 Полиамид 6. Технические условия. - Тверь: ВНИИСВ, 1993. - 25 с.
21. Баранников М.В., Базаров Ю.М. Патент РФ № 2640657. 2018.
22. 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. Т. 3. № 1. С. 67-71.
13. Slepchuk I., Semeshko O.Ya., Asauljuk T.S., Saribekova Yu.G. Investigation of physicochemical properties of styrene-acrylic and urethane polymers used in finishing of textile materials. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 3. P. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6091.
14. Lipin A.A. Simulation of the combined processes of drying and demonomerization of granulated polycaproamide. Vest. Tamb. Gos. tekhn. un. 2011. V. 7. N 2. P. 397-402 (in Russian).
15. Lipin A.A., Lipin A.G., Barannikov M.V. Kinetics of polyamide-6 demonomerization in inert gas flow. Sovr. naukoemkie tekhn. Reg. pril. 2016. N 2. P. 91-98 (in Russian).
16. Lipin A.A. Mathematical model of the periodic drying-demonomerization process of polyamide-6. Mat. Met. Tekh. Tekhnol. – MMTT. 2014. V. 68. N 9. P. 20-22 (in Russian).
17. Bazarov Y.M., Barannikov M.V., Koifman O.I. Investigation of thermal processes occurring heating solutions of caprolactam and its cyclic oligomers in amorphous areas of polyamide-6. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2016. V. 59. N 7. P. 47-50 (in Russian).
18. Barannikov M.V., Golubeva M.A., Bazarov Yu.M., Koifman O.I. Investigation of the process of combined drying-demonomerization of polyamide-6 granulate. Plasticheskie massy. 2020. N 11-12. P. 61-62 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-61-62
19. Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods of preparing polyamide-6 to processes of treatment on properties of finished product. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2018. V. 61. N 4-5. P. 72–75. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669.
20. OST 6–06–С9 – 93 Polyamide-6. Specifications. Tver: VNIISV. 1993. 25 с.
21. Barannikov M.V., Bazarov Y.M. Patent of RF N 2640657. 2018 (in Russian).
22. Isaeva V.I., Bazarov Y.M., Mizarovsky L.N., Zakharov E.Y., Kolobkov A.S. Low-temperature hydrolytic polymerization of caprolactam. Synthesis and processing of experimental batches of polymer into filament yarns. Khim. 2011. V. 3. N 1. P. 80-85 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.11.2022  
Принята к опубликованию 05.12.2022

Received 02.11.2022  
Accepted 05.12.2022