

己内酰胺环状二聚体研究进展

易春旺^{1,2}

(1. 湖南师范大学 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室 湖南 长沙 410081; 2. 湖南师范大学 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室 湖南 长沙 410081)

摘 要: 详细介绍了己内酰胺环状二聚体的形成原因、 α 晶型和 β 晶型的外观形貌和结构特征、以及两种晶形在极性溶剂和高温条件下的相互转变行为。系统阐述了环状二聚体的研究历史、指出了相关文献的错误描述,并结合最新研究成果,全面分析了环状二聚体在聚合和纺丝过程的形态变化,以及环状二聚体的存在对相应工艺和产品的危害。为聚合和纺丝工艺人员对工艺条件进行优化提供了具有价值的理论知识。

关键词: 己内酰胺 环状二聚体 晶型转变 结构 工艺危害 进展

中图分类号: TQ3316.37 文献标识码: A 文章编号: 1001-0042(2019)02-0062-06

聚酰胺 6 作为一种重要的工程塑料和纤维材料,发展非常迅速,目前国内年消费量已超过 3 200 kt,聚合单线产能也已经超过 400 t/d(140 kt/a),但和聚酯相比其产能仍有较大差距^[1],主要原因是己内酰胺开环聚合达到平衡时,由于酰胺交换,以及聚合物高温降解,会产生质量分数约 10% 的低分子可萃取物,其主要成分为单体、环状二聚体、环状三聚体^[2-3],因此聚酰胺 6 不仅无法实现熔体直纺,而且需要通过萃取、回收等工序回收处理低分子可萃取物。而极具破坏性的环状二聚体容易在低温下团聚,甚至会发生团聚堵塞设备管道,造成灾难性后果^[4-5]。

研究人员对环状二聚体的分离与提纯、结构与性能、晶型转变、以及回收方法进行了大量的研究^[5-8],但受制于仪器设备以及工程经验缺乏等因素,至今没有关于环状二聚体的系统研究进展报告,甚至在以往的文献报导中,还出现了不少错误的结论。

作者基于大量文献研究,结合所在课题组与工业装置的大量实验结果,系统性地对环状二聚体的产生原因、不同晶型的结构及晶型变化、在聚合纺丝不同工序的晶型演变、以及团聚原因等进行了总结,以期能够让研究人员更全面地了解环状二聚体的性质,帮助聚合装置解决团聚问题,进一步改进回收工艺。

1 环状二聚体的历史研究

环状二聚体最早于 1948 年被 I. G. Farben 和 K. Hoshino 发现并记录,他们特别指出即使利用

热脱盐水对聚酰胺 6 进行萃取处理,仍有少量的环状二聚体存在于聚合物中,并影响产品质量和下游加工^[9]。而后 P. H. Hermans 对环状二聚体进行了更深入的研究,指出环状二聚体具有两种不同晶型,其中一种为片状结构,即 β 晶型环状二聚体,熔点高达 345 °C,另外一种为针状 α 晶型环状二聚体,可以通过升华制备,熔点 247 °C^[5,10]。I. Rothe 等不认可 P. H. Hermans 研究结果,他们认为其中一种环状二聚体实际上应该是环状三聚体^[11],但这个争议最终以 P. H. Hermans 胜出。M. G. Northeolt 和 L. E. Alexander^[12-13]也通过 X 射线衍射技术分析环状二聚体的晶型结构,但却忽略了两种晶型的存在。

接下来的数十年,研究人员针对环状二聚体和低分子可萃取物开展了大量研究工作。1956 年, D. Heikens^[14]最早完成了单体、环状二聚体、环状三聚体和环状四聚体的定量分析。V. M. Rothe^[15]使用纸色谱法对上述 4 种环状低聚体进行了定量分析。A. Anton 开发出一种使用红外色谱测量环状低聚物组分并进行定量分析的新技术^[16]。20 世纪 70 年代后,随着凝胶色谱的使用,环状五聚体和环状六聚体被成功分离^[17],新的分离定性技术进一步发展,包括液相色谱、质谱,高

收稿日期: 2018-12-28; 修改稿收到日期: 2019-03-22。

作者简介: 易春旺(1974—),男,博士,教授,主要从事聚酰胺聚合、纺丝工艺和工程、功能性聚酰胺及复合材料研究。
E-mail: cwyi@hunnu.edu.cn。

基金项目: 十三五国家重点研发计划项目(2016YFB0302702)。

效液相色谱,以及反相高效液相色谱先后被用来分离低分子可萃取物^[18-22]。但受制仪器功能的缺陷,以及无法找到合适的溶剂等原因,能够被分离的低聚物的种类较少,且有些分析方法过于复杂,难以复制。直到1984年,C. Guaita^[23]采用三氟乙醇/水(体积比为60:40)作为溶剂,才第一次成功分离出多种环状低聚物,从此色谱技术被确定为分离环状低聚物的最佳技术。

近年来,随着聚酰胺6越来越多地被应用于婴儿服饰、食品包装等领域,材料在使用过程中低分子可萃取物的迁移性等安全问题倍受关注,因此对微量低聚物的分离与定量分析要求也越来越高^[24-25]。聚酰胺6低分子可萃取物的分离及定性定量分析技术虽然已经取得满意的进展,但环状二聚体两种晶型的具体结构以及物理化学性能研究报导较少。虽然聚合装置的技术人员非常清楚环状二聚体的危害性,但并不了解其具体的结构特点与晶型转变行为,也无法单独分离环状二聚体,在一定程度上影响了己内酰胺低分子可萃取物的回收技术进展。己内酰胺单体回收早期采用蒸发蒸馏技术,单体消耗高达1.038 kg/t^[26]。近三十年来,国内外研究人员先后开发出浓缩直接回用技术、磷酸解聚技术和高温裂解技术^[27-29],并详细研究环状二聚体和浓缩液聚合的动力学和热力学研究^[30-31],经过多年的工艺优化,单体消耗已经接近甚至低于1.001 kg/t,但产品质量参差不齐,低聚物堵塞设备管道的问题时有发生。也有不少研究人员尝试采用生物酶降解低聚物^[32-33],并取得了一定的效果,但至今无法应用于聚酰胺6工业生产装置。

G. D. Silvestro 等^[34]使用差示扫描量热法(DSC)对两种晶型的转变行为进行了研究,结果表明,从极性溶剂结晶出来的环状二聚体有2个吸热峰,分别出现在248℃和347℃,而在210℃(2 mmHg)升华制备的针状环状聚体只有347℃一个吸热峰。G. D. Silvestro 认为248℃并不是P. H. Hermans所说的环状二聚体的熔点,而是β晶型转变为α晶型的转变温度。A. Kržan 等^[35]研究证明了这一点,将β晶型升温处理时,第一次升温曲线上在235℃出现吸热峰,而二次升温曲线上这个吸热峰消失。

Peng Lu 等^[36]则采用热台偏光显微镜、红外光谱、X射线衍射等多种方法证明了G. D. Silvestro 的结论,同时还发现改变升温速率时,用DSC

测量的熔点也会相应变化。

2 环状二聚体的产生及结构

H. R. Kricheldorf 等在研究氨基己酸和己内酰胺共聚制备聚酰胺6时指出,该制备过程最少会产生30%以上的环状聚合物,当氨基己酸的添加质量分数超过10%时只能生成环状聚合物^[37]。用水作为开环剂时己内酰胺首先转化为氨基己酸,然后氨基己酸进攻己内酰胺引发加聚反应。由于酰胺交换的发生,聚合物分子链末端氨基“回咬”进攻分子链中间的酰胺键,因此环状低聚物的产生不可避免^[36]。如果进攻的是间位酰胺键,则产生环状二聚体,如图1所示:

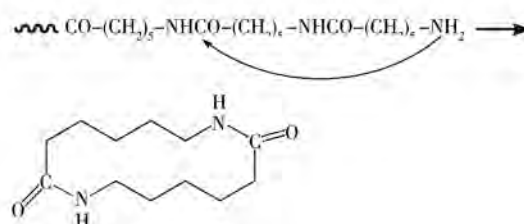


图1 环状二聚体的形成示意

Fig. 1 Formation of cyclic dimer

高纯度的β晶型环状二聚体外观为粉末状,但在显微镜下可以清晰地观察到片状结构,α晶型的外观为丝束物,手感发硬,而在显微镜下则呈现为针状结构,见图2。

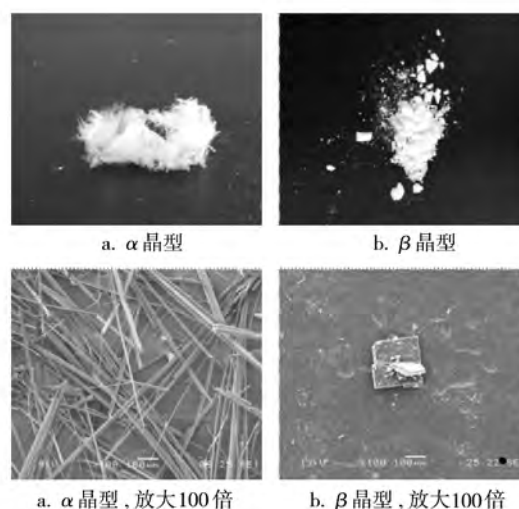


图2 环状二聚体形貌

Fig. 2 Morphology of cyclic dimer

两种晶型环状二聚体的红外谱图非常相似^[34,36],区别仅在于,α晶型环状二聚体在2930 cm⁻¹出现吸收峰,β晶型环状二聚体的红外光谱

中,特征峰 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 彻底消失,在 $2\,952\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,921\text{ cm}^{-1}$ 出现两个新的特征吸收峰,此外, α 晶型的氨基吸收峰出现在 $3\,302\text{ cm}^{-1}$ 处,而 β 晶型的氨基吸收峰蓝移到 $3\,258\text{ cm}^{-1}$ 。两种晶型的 X 射线衍射谱峰有明显区别,因此可以作为晶体结构分析的主要工具。 α 晶型的衍射特征峰出现在衍射角 (2θ) 为 10.858° , 15.398° , 17.768° , 18.798° , 19.268° , 19.998° , 20.938° , 21.818° , 23.298° , 25.318° 处。 β 晶型的特征衍射峰出现在 2θ 为 11.488° , 12.888° , 13.358° , 15.088° , 15.448° , 20.498° , 20.888° , 21.818° , 22.308° , 23.078° 处。

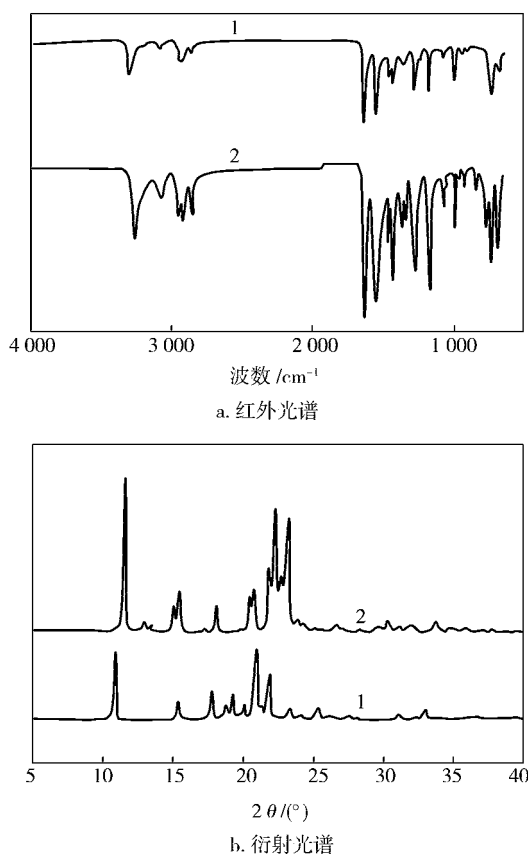


图 3 环状二聚体的红外和衍射光谱

Fig. 3 Infrared and diffraction spectra of cyclic dimer

1 — α 晶型; 2 — β 晶型

P. H. Hermans 一度认为 β 晶型晶体可以形成两个分子内氢键,而 α 晶型晶体只能形成一个分子内氢键,因而前者比后者更为稳定。但后来的研究证明这个推论是错误的。G. D. Silvestro 通过单晶衍射分析证明, β 晶型晶体中每个环状二聚体的分子都可以和相邻的四个环状二聚体分子通

过氢键相联,在 b 轴和 c 轴方向形成由三斜晶胞组成的正方形二维晶格,因而形成更加稳定的平面片状结构,表现为低温更加稳定。而在高温下得到的 α 晶型,环状二聚体的分子呈线性排列,分子结构更加对称,同时氢键也沿轴向排列,因而形成细长的针型晶体。但这种氢键遇极性溶剂会解离,使得环状二聚体容易溶解于极性溶剂如甲醇中,在己内酰胺中的溶解度也可以达到 13% [36]。

3 环状二聚体的晶型转变

环状二聚体的两种晶型结构特点决定了它们在特定的条件下可以相互转变,见图 4。如果将 α 晶型和 β 晶型环状二聚体完全溶解于挥发性溶剂中,当溶剂挥发时,二者都会快速重结晶成稳定的 β 晶型 [5, 36]。大量的实验结果表明,由于甲醇的易挥发性,其可用作制备并提纯环状二聚体的优良溶剂。在甲醇溶液中,环状二聚体首先完全溶解,随着溶剂挥发,在偏光显微镜下可以观察到许多星形晶体出现,并在极短的时间内完成晶体重排形成规则的小片状。虽然环状二聚体不溶于水,溶解度仅有 0.1% [5],但将少量的针状 α 晶型环状二聚体置于水中,依旧会迅速转变成片状 β 晶型环状二聚体。 α 晶型环状二聚体暴露在空气中,同样会因为接触水而缓慢转变为 β 晶型。当温度高于 245°C 时,片状 β 晶型会转变成针状 α 晶型,更详细的研究表明 [36],晶型转变发生在 $244 \sim 252^\circ\text{C}$ 之间,取决于升温速率和样品用量。继续升温, α 晶型环状二聚体会升华,而且如果体系中存在其他沸点较低的物质如己内酰胺、水,或者有气流影响时,环状二聚体会提前升华,这也是许多研究人员利用普通 DSC 研究环状二聚体时,总是无法观察到环状二聚体的熔点,第二次升温曲线没有出现任何吸热峰的原因所在。同样的情况也经常发生在利用变温红外分析 β 晶体的过程中,当温度超过 300°C 时,红外曲线上所有特征峰都会消失。当样品量较少且升温速率缓慢时,对分析结果的影响尤其明显。虽然 DSC 可以证明环状二聚体熔点的存在,但直到 2018 年, Peng Lu 等 [36] 才利用热台偏光显微技术和封管实验第一次观察到了熔融的环状二聚体。同时完整揭示了环状二聚体的晶型转变机理,以及环状二聚体的升华行为对其熔点测试结果的影响。

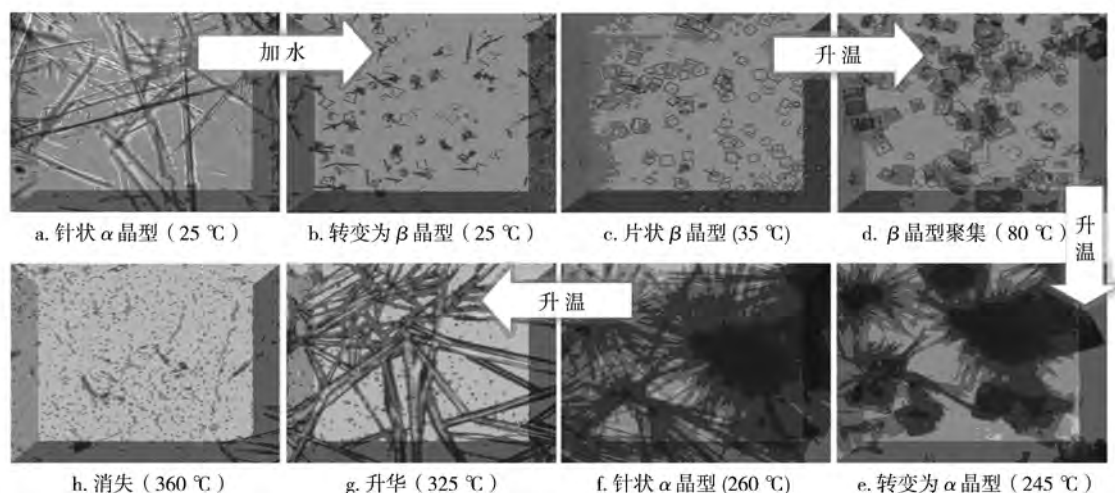


图4 环状二聚体的晶型转变及形貌演变

Fig.4 Crystal transformation and morphology evolution of cyclic dimer

4 聚合纺丝过程中环状二聚体的形态演变

工业聚酰胺6聚合装置一般采用水解开环聚合工艺^[26,38,39],且聚合温度一般不低于250℃,在此温度下只存在α晶型环状二聚体。但由聚合釜基本采用热脱盐水或己内酰胺作为顶部冷凝回流液^[26],α晶型会迅速转变成片状β晶型,因此顶部冷凝回收液只存β晶型环状二聚体。如果撤销回流,并适当降低聚合釜顶部气相温度,在视镜内表面可以观察到成簇的针状环状二聚体。熔体中的微量平衡水不会影响α晶型环状二聚体的形态,但经过切粒和萃取后,由于和脱盐水长时间接触,α晶型环状二聚体全部转变成β晶型环状二聚体,并随萃取水进入蒸发回收工序,而且随着脱盐水的蒸发浓缩,浓缩液中的环状二聚体绝对浓度越来越高,由于其团聚和吸附本质,当浓度高于一定值时,就会吸附大量的己内酰胺和其他低聚物共沉淀,进而堵塞设备管道(图5)^[5]。因此不管是采用高温裂解工艺,还是浓缩液直接回用工艺,亦或磷酸解聚工艺,环状二聚体全程都以最危险的β晶型存在。虽然采用磷酸解聚工艺时,绝大部分环状二聚体和其他环状低聚物会转变成己内酰胺回收,但为保证工艺和设备安全,解聚时需定期从解聚釜的底部排放一定数量的低聚物,相应地提高了单体消耗,同时解聚工艺需要使用氢氧化钠(NaOH)来中和磷酸,强碱环境对设备的耐腐蚀性要求极高,特别是磷酸作为凝胶物质,容易造成聚合物在VK管中产生凝胶,形成新的工艺隐患。关于浓缩液中环状二聚体的团聚机理及

工艺优化将在下一篇综述中全面阐述,此处不再赘言。

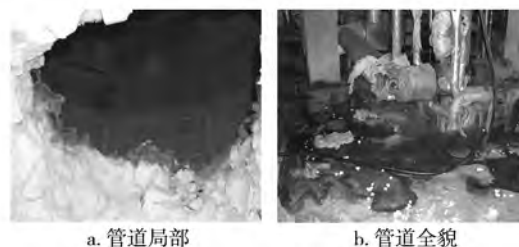


图5 环状二聚体团聚堵塞设备管道示意

Fig.5 Images of cyclic dimer agglomeration block in pipelines

在切片干燥过程中,由于干燥温度一般不超过130℃,水蒸发时很难将残留在切片中的环状二聚体带出。即便是固相增黏,为防止切片粘连,其工艺温度也一般不超过180℃。此外,固相增黏时,聚酰胺6分子链末端的氨基和羧基会发生缩聚并产生少量的低分子聚合物,同时处于高弹态的聚合物分子链间隙会有所增加,使得切片内部的低聚物迁移速率加快,因此会有少量的环状二聚体从切片内部逸出,并随热氮气流向上挥发,遇冷则会在视镜上凝固。但由于固相增黏温度远远低于晶型转变温度,因此切片内部残余的环状二聚体依然以β晶型存在,后续冷却、包装和储存都不会影响晶型的变化。

在纺丝过程中,环状二聚体的变化非常复杂。纺丝螺杆的熔融温度一般高于250℃,因此熔体中的β晶型环状二聚体会迅速转变为α晶型,随熔体从喷丝板喷出时迅速挥发。大部分挥发的环

状二聚体和己内酰胺单体一起被真空抽离,少量接触喷丝板的环状二聚体快速冷却凝固,形成白色的针状物附着在喷丝板上(图6),而且越积越厚。如果不及时清除,会严重影响纺丝连续性。同时,熔融的聚酰胺6在螺杆中还会发生熔融缩聚,进一步增加单体和环状二聚体的含量。纺丝成型后,仍会有一部分环状二聚体以 α 晶型存在于纤维中,在上油过程中,由于极性油剂的影响, α 晶型再次转变成 β 晶型,或者在牵伸作用下诱导结晶成为 β 晶型,同时在牵伸作用下环状二聚体会因应力作用聚集,形成应力集中点或硬结晶点,导致纤维因应力集中而断裂,并影响条干和后续染色均匀性。环状二聚体还会影响加弹工艺,在加弹过程中,高频针刺导致纤维局部温度迅速升高,大量的环状二聚体迅速迁移到纤维表面,进而堵塞针眼。而在后续织布和染整过程中,至今未见有关环状二聚体对工艺影响的报导。



图6 喷丝板上聚集的环状二聚体

Fig.6 Accumulation of cyclic dimer in spinneret

5 结语

己内酰胺环状二聚体存在 α 和 β 两种可以互相转变的晶型。 α 晶型环状二聚体呈针状,熔点 247°C 左右, β 晶型呈片状,熔点 345°C 左右。 α 晶型环状二聚体接触水后会缓慢转变为 β 晶型,而当温度高于 245°C 时, β 晶型会转变成 α 晶型。

环状二聚体极具破坏性,在聚合过程中,环状二聚体由 α 晶型转变成 β 晶型,在低温下团聚堵塞设备管道,造成聚合物在VK管中产生凝胶;在纺丝过程中,环状二聚体由 β 晶型转变为 α 晶型,附着在喷丝板上,严重影响纺丝连续性。同时,纺丝成型后,在上油过程中,环状二聚体又由 α 晶型再次转变成 β 晶型,在牵伸作用下应力聚集,形成应力集中点或硬结晶点,导致纤维因应力集中而断裂,并影响条干和后续染色均匀性。因此,研究聚合到纺丝全过程环状二聚体的晶型变化及对工艺的危害意义重大。

参 考 文 献

- [1] Peng Shumin, Peng Lu, Yi Chunwang, et al. A novel synthetic strategy for preparing semi-aromatic components modified polyamide 6 polymer [J]. J Polym Sci Part A, 2018, 56(9): 959-967.
- [2] Reimschuessel H K. Caprolactam polymerization [J]. J Polym Sci, 1959, 41(138): 457-466.
- [3] Reimschuessel H K, Nagasubramanian K. On the optimization of caprolactam polymerization [J]. Chem Eng Sci, 1972, 27(5): 1119-1130.
- [4] 彭舒敏,冯炆,颜登峰,等. 浓缩液中环状二聚体的含量及晶形分析[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(6): 74-77.
- [5] 易春旺,王华平,王朝生. 聚酰胺6聚合中低聚物的特性研究[J]. 合成纤维, 2008, 37(6): 24-27.
- [6] 邢玉林. 尼龙6生产中环状二聚体的控制策略[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [7] 景凤英,姜洪焱,陈天禄,等. 用核磁共振方法表征芳香酯环状二聚体[J]. 分析化学, 1997, 25(9): 1076-1078.
- [8] Guaita C. HPLC analysis of cyclo-oligoamides 6 and 66 [J]. Macromol Chem Phys, 1984, 185(3): 459-465.
- [9] Hoshino K. Studies on synthetic polyamides (VI) dimeric & epsilon-caprolactam [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1948, 21(7-12): 63-64.
- [10] Hermans P H. Cyclic polyamides from nylon 6 and 6.6 polymers: intramolecular hydrogen bonds in certain cyclic polyamides [J]. Nature, 1956, 177(4499): 127-128.
- [11] Rothe I, Rothe M. Über die ringförmigen oligomeren des caprolactams [J]. Eur J Inorg Chem, 1955, 88(2): 284-289.
- [12] Northolt M G, Alexander L E. The crystal structure of 1,8-diazacyclotetradecane-2,9-dione, a cyclic dimeric model of nylon 6 [J]. Acta Crystallogr, 2010, 27(3): 523-531.
- [13] Alexander L E. Chain folding conformations in polyamides: Models from the structures of cyclic oligomers [J]. J Polym Sci Part C, 1972, 10(10): 759-768.
- [14] Heikens D. Determination of the individual cyclic oligomers in equilibrium systems from ϵ -caprolactam and water [J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1956, 75(10): 1199-1204.
- [15] Rothe V M. Lineare und cyclische oligomere [J]. Die Makromol Chem, 1960, 35(1): 183-199.
- [16] Anton A. A direct infrared estimation of cyclic oligomers in water extract of nylon 6 [J]. J Appl Polym Sci, 1963, 7(5): 1629-1634.
- [17] Takeuchi T, Ishii D, Mori S. Separation of oligomers by high-performance micro gel permeation chromatography [J]. J Chromatogr A, 1983, 257: 327-335.
- [18] Andrews J M, Jones F R, Semlyen J A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 12. Cyclics in molten and solid nylon-6 [J]. Polymer, 1974, 15(7): 420-424.
- [19] Brodillová J I, Rotschová J, Pospišil J. Determination of capro-

- lactam and its oligomers by means of liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1979, 168(2): 530–532.
- [20] Marik J, Mitera J, Kralicek J, et al. Polymerization of lactams—XVI: Cyclic oligomers in copolymers of 6-caprolactam with 8-octanelactam and their determination by mass spectroscopy [J]. Eur Polym J, 1977, 13(12): 961–965.
- [21] Krajník V, Bozek P, Kondelíková J, et al. High-performance liquid chromatography of 6-caprolactam and its cyclic oligomers present in polyamide 6 [J]. J Chromatogr A, 1982, 240(2): 539–542.
- [22] Tai K, Tagawa T. The kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam. V. Equilibrium data on cyclic oligomers [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 27(8): 2791–2796.
- [23] Guaita C. HPLC analysis of cyclo-oligoamides 6 and 66 [J]. Macromol Chem Phys, 1984, 185(3): 459–465.
- [24] Heimrich M, Bönsch M, Nickl H, et al. Cyclic oligomers in polyamide for food contact material: quantification by HPLC–CLND and single-substance calibration [J]. Food Add Contam: Part A, 2012, 29(5): 846–860.
- [25] Hoppe M, Voogt P D, Franz R. Identification and quantification of oligomers as potential migrants in plastics food contact materials with a focus in polycondensates – A review [J]. Trends Food Sci Tech, 2016, 50: 118–130.
- [26] 易春旺. 聚酰胺6聚合新概念 [J]. 合成纤维工业, 2006, 29(1): 53–55.
- [27] Chen Jinyang, Li Zhi, Jin Lujang, et al. Catalytic hydrothermal depolymerization of nylon 6 [J]. J Mater Cycle Waste Manag, 2010, 12(4): 321–325.
- [28] Datye K V. Recycling processes and products in nylon 6 fibre industry [J]. Indian J Fibre Text Res, 1991, 16: 46–51.
- [29] Iwaya T, Sasaki M, Goto M. Kinetic analysis for hydrothermal depolymerization of nylon 6 [J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91(9): 1989–1995.
- [30] Qin Chunxi, Lin Cheng, Tang Jie, et al. Subcritical water hydrolysis of nylon 6 extract concentrate [J]. Can J Chem Eng, 2018, 96(3): 739–738.
- [31] Liu Feifei, Hurley J M, Khare N P, et al. Mathematical modeling of nylon 6/6 β copolymerization in batch reactor: investigating recipes without water and with cyclic dimer [J]. Macromol React Eng, 2018, 12(1): 1700040.
- [32] Nassi S, Collier R J, Finkelstein A. PA 63 channel of anthrax toxin: an extended β -barrel [J]. Biochemistry, 2002, 41(5): 1445–1450.
- [33] Esikova T, Ponamareva O, Baskunov B, et al. Transformation of low-molecular linear caprolactam oligomers by caprolactam-degrading bacteria [J]. J Chem Tech Biotech, 2012, 87(9): 1284–1290.
- [34] Silvestro G D, Sozzani P, Sergio Brückner, et al. Solid state and solution characterization of caprolactam cyclic dimer, a by-product in the synthesis of nylon 6 [J]. Macromol Chem Phys, 1987, 188(11): 2745–2757.
- [35] Kržan A, Miertus S. Theoretical and experimental examination of ϵ -caprolactam dimer stability [J]. Macromol Chem Phys, 2002, 203(10/11): 1643–1649.
- [36] Peng Lu, Li Jie, Peng Shumin, et al. The crystal-form transition behaviours and morphology changes in a polyamide 6 cyclic dimer [J]. Roy Soc Open Sci, 2018, 5(11): 180957.
- [37] Kricheldorf H R, Masri M A, Schwarz G. Cyclic polyamide-6 by thermal polycondensation of ϵ -caprolactam and ϵ -aminocaproic acid [J]. Macromolecules, 2003, 36(23): 8648–8651.
- [38] Gupta S K, Kumar A. Reaction engineering of step growth polymerization [M]. New York: Plenum Press, 1987.
- [39] Kumar A, Gupta S K. Simulation and design of nylon 6 reactors [J]. J Macromol Sci Part C, 1986, 26(2): 183–247.

Research progress of caprolactam cyclic dimer

Yi Chunwang^{1,2}

(1. The Key Laboratory for Fine Processing of Resources and Advanced Materials of Hunan Province, Hunan Normal University, Changsha 410081; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-chemical Materials and Fine Utilization of Resources, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract: The formation of caprolactam cyclic dimer, the morphology and structural characteristics of α and β crystals, and the mutual transformation behavior of the two crystals in polar solvents and at high temperatures were introduced in detail. The research history of cyclic dimer was systematically expounded, and some of the wrong descriptions in related literatures were pointed out. Combining with the latest research results, the morphological changes of cyclic dimer in the process of polymerization and spinning, and the harm of cyclic dimer to the corresponding process and products were comprehensively analyzed. It provided polymerization and spinning technicians with valuable theoretical knowledge for the optimization of technological conditions.

Key words: caprolactam; cyclic dimer; crystal transformation; structure; process hazards; progress