

с доведением производства до проектных показателей.

Для решения поставленных перед промышленностью задач необходимо освоить передовую технологию, повысить производительность оборудования, улучшить качество каучука с доведением его до качества лучших, аналогичных мировых образцов, уменьшить себестоимость продукции, в первую очередь за счет снижения расходных коэффициентов сырья и материалов.

Интересы нашей экономики требуют быстрого и более полного освоения новых мощностей. От этого во многом зависит общее повышение эффективности производства, увеличение отдачи капитальных вложений и основных фондов в народное хозяйство.

Решения партии и правительства создают необходимые условия для успешного выполнения этой важнейшей народнохозяйственной задачи.

Сосредоточение управления промышленностью в министерствах возлагает на Миннефтехимпром СССР и его отраслевые управления полную ответственность за дальнейшее развитие отрасли как по количественным, так и по качественным показателям.

Успешное выполнение намеченного на 1966—1970 гг. плана развития промышленности синтетического каучука позволит значительно полнее удовлетворить потребность народного хозяйства в каучуке и значительно сократить импорт дорогостоящего натурального шпудукта.

УДК 678.842

## Извлечение „летучих“ из низкомолекулярных силиконовых каучуков

**В. М. ТРОФИМОВ,  
А. В. КАРЛИН и А. И. ЕРШОВ  
(ВНИИСК  
им. акад. С. В. Лебедева)**

При получении силиконовых каучуков процесс полимеризации прекращается при достижении равновесного состояния между линейными и циклическими силиконами. Независимо от величины молекулярного веса синтезируемого полимера 85—88% циклических силиконов превращаются в линейные. Наличие в каучуках 12—15% «летучих» циклосилоксанов нежелательно, так как они ухудшают эксплуатационные свойства вулканизатов при повышенных температурах.

При термостатировании образцов вулканизатов (в течение 24 ч при 200°), содержащих 14 и 2% вес. «летучих», потери в весе в последнем случае в 4 раза меньше, чем в первом. Следовательно, и величины усадок резины в последнем случае будут также меньше. Повышенное содержание «летучих» ухудшает физико-механические показатели вулканизатов на 10—30%. Следовательно, очевидна необходимость удаления «летучих» как из высоко-, так и из низкомолекулярных силиконовых каучуков.

Низкомолекулярные силиконовые каучуки представляют собой жидкости с вязкостью от 3 до 200 пз. Разносторонние испытания таких каучуков позволили выявить их ценные свойства [1] и большую потребность различных отраслей техники в материалах на их основе.

Во ВНИИСК им. акад. С. В. Лебедева ранее был разработан метод синтеза и аппаратное оформление процесса получения низкомолекулярных силиконовых каучуков [2]. При этом одной из стадий технологического процесса являлась отгонка «летучих» из синтезируемого каучука. Была проверена возможность удаления «летучих» в аппарате, снабженном якорной мешалкой, при остаточном давлении около 100 мм рт. ст. и температуре 140—150°.

Вакуумирование проводилось в течение 15 ч ввиду значительного диффузионного сопротивления на пути циклосилоксанов из массы полимера к поверхности испарения.

Однако этот способ удаления летучих не

рационален из-за значительной энергоемкости процесса и ряда технологических затруднений.

Другим вариантом этого метода явилась разработка непрерывного способа, при котором «летучие» извлекаются посредством газа, который барботировал через полимер, нагретый до температуры 140—150°. Такой процесс осуществлялся в металлической пустотелой колонке при прямоточном движении жидкой и газообразной фаз в восходящем потоке. Пары «летучих» отводились в систему конденсации, где конденсировались и собирались в емкость.

Каучук, освобожденный от «летучих», непрерывно отбирался в приемный сборник. В качестве газообразной фазы использовали перегретый водяной пар. Однако эти каучуки содержали при этом мельчайшие капельки воды.

Это отрицательно влияло на процесс вулканизации каучуков, и, следовательно, на свойства вулканизатов.

Замена водяного пара воздухом исключила этот недостаток и позволила добиться положительных результатов [2].

При всей простоте аппаратного оформления и технологии вышеописанный способ не лишен некоторых недостатков.

Из некоторых видов низкомолекулярных каучуков ввиду их специфических поверхностно-активных свойств невозможно удалить «летучие». Барботаж газа через такие полимеры приводит к чрезвычайно сильному вспениванию каучука и, как следствие, уносу его с потоком газа.

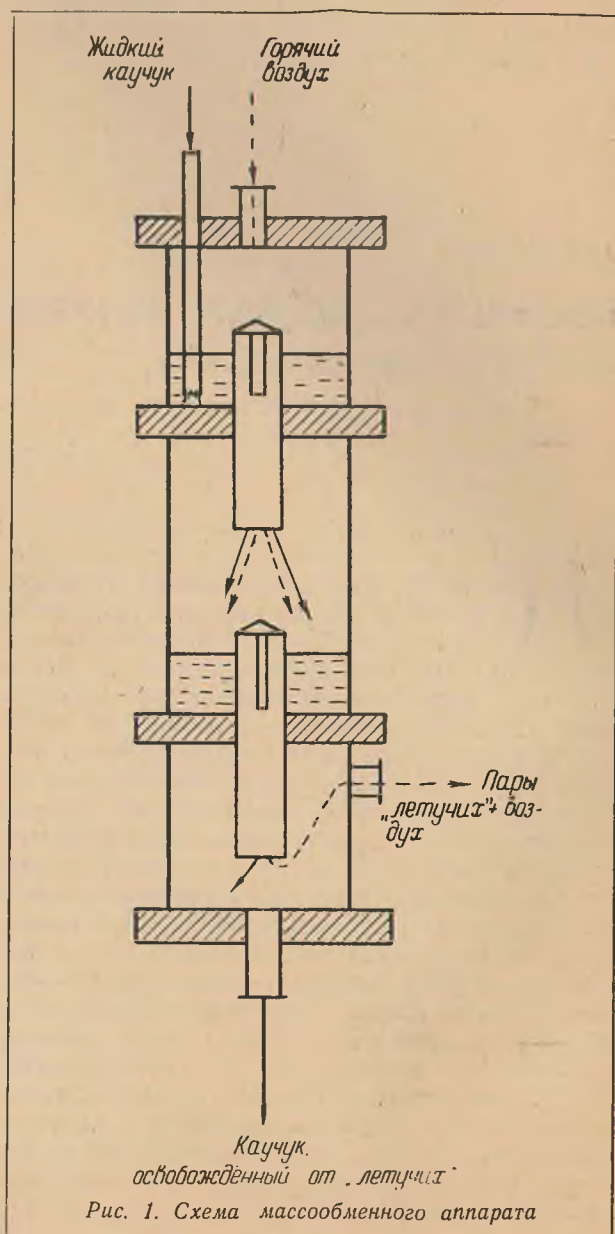
Следовательно, надо было искать такое оформление процесса, которое позволило бы избежать недостатков вышеописанных вариантов.

В обширной литературе по химической технологии, посвященной вопросам массообмена, описываются различные аппараты и устройства [3—6], в которых взаимодействие фаз осуществляется или при подводе тепла к тонкой пленке жидкости, или при взаимодействии жидкостной пленки с потоком газа. Для разделения многокомпонентных или бинарных смесей представляют интерес роторные аппараты. Однако для нашего случая десорбции «летучих» циклосилоксанов из линейных полимеров такие аппараты представляются мало перспективными. Немаловажную роль играют конструктивные особенности таких аппаратов. Наличие вращающихся элементов и высокие требования к точности при их центровке — основные недостатки, которые препятствуют ши-

рокому внедрению роторных аппаратов в химическую промышленность.

ВНИИСК и ЛТИ предложили осуществить процесс десорбции при контактировании тонкой жидкостной пленки с потоком газа без применения вращающихся частей аппарата. Предложение сводилось к следующему.

Контакт жидкой и газообразной фаз осуществляется на стенках контактных патрубков, вмонтированных в тарелки колонного аппарата. Контактные патрубки, являющиеся и сливными элементами, представляют собой полые стаканы, в верхней части которых име-





ются тангенциальные прорези, выполняющие роль статических завихрителей.

Взаимодействие фаз происходит в нисходящем потоке. Время пребывания полимера в зоне потока газа чрезвычайно мало (не более 1 мин).

На рис. 1 показана схема такого массообменного аппарата.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по установлению зависимости эффективности извлечения «летучих» от некоторых технологических параметров процесса и физико-химических свойств каучуков.

Круг затрагиваемых вопросов слишком обширен, чтобы осветить их все в одной статье, поэтому остановимся лишь на некоторых.

Важнейшим показателем, который однозначно оценивает процесс в целом, является степень извлечения «летучих» ( $\eta$ ).

Степень извлечения можно выразить как:

$$\eta = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100,$$

где  $C_n$  — начальная концентрация «летучих» в каучуке;

$C_k$  — конечная концентрация «летучих».

Степень извлечения зависит от целого ряда факторов, что приближенно можно представить в виде функциональной зависимости:

$$\eta = f\left(\frac{G_b}{G_k}, t, q, \mu, \dots\right),$$

где  $\frac{G_b}{G_k}$  — весовое соотношение воздух/каучук;

$t$  — температура процесса, °C;

$q$  — удельная плотность орошения, кг/м<sup>2</sup>·ч;

$\mu$  — вязкость каучука, нсек/м<sup>2</sup>.

Для изучения процесса определялась зависимость степени извлечения «летучих» от соотношений фаз, температурного режима, некоторых гидродинамических условий и физико-химических свойств каучука. Работа проводилась на двухступенчатой модели диаметром 80 и высотой 450 мм, выполненной из стекла и фторопласта. Для придания жесткости конструкции модель армировали металлическими кольцами. В каждую из тарелок вмонтировали по одному контактному патрубку с внутренним диаметром 20 и высотой 70 мм. Высота тангенциальной щели была равна внутреннему диаметру контактного патрубка, ширина — 0,1 высоты патрубка. На рис. 2 показана схема установки для извлечения «летучих».

Воздух и низкомолекулярный каучук с различным содержанием «летучих» подавались в верхнюю часть модели.

Газожидкостный поток через тангенциальные щели поступал в контактный патрубок, и каучук в виде тонкой пленки стекал по стенкам патрубка; затем он попадал на нижележащую тарелку с вмонтированным в нее контактным элементом. По выходе каучук поступал в сборник. Воздух, обогащенный парами «летучих», через верхний патрубок нижней ступени попадал в колодильник, где паро-воздушная смесь охлаждалась в соответствующей емкости.

Тепло, необходимое для процесса, подводилось током нагретого воздуха. Воздух обогревали при контактировании с металлической насадкой в трубке, которая снаружи имела регулируемый электрообогрев.

В процессе работы производили несколько замеров и анализов.

Содержание «летучих» в каучуке определяли по потере в весе навески каучука после термостатирования ее при температуре 150° в течение 3 ч в соответствии с МРТУ 38-3 № 200—64.

На основании полученных результатов выявились требуемые зависимости.

На рис. 3 изображена зависимость между степенью извлечения ( $\eta$ ) и соотношением фаз  $\left(\frac{G_b}{G_k}\right)$ . Найдено, что при комнатной температуре степень извлечения не зависит от соотношения фаз и остается величиной постоянной.

На рис. 4 представлена зависимость между степенью извлечения и температурой проведения процесса при различных соотношениях фаз. Из рисунка видно, что степень извлечения находится в прямой зависимости от температуры проведения процесса.

Эта зависимость описывается уравнением<sup>1</sup>

$$\eta = K_1 \frac{G_b}{G_k} + K_2 \Delta t \dots \dots, \quad (1)$$

где  $\eta$  — степень извлечения;

$\frac{G_b}{G_k}$  — соотношение воздух/каучук;

$\Delta t$  — разность между температурой проведения процесса и начальной температурой;

$K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты.

При получении зависимости степени извлечения от температуры соотношение фаз  $\frac{G_b}{G_k}$

<sup>1</sup> Вязкость каучука в данном случае 200 пз.

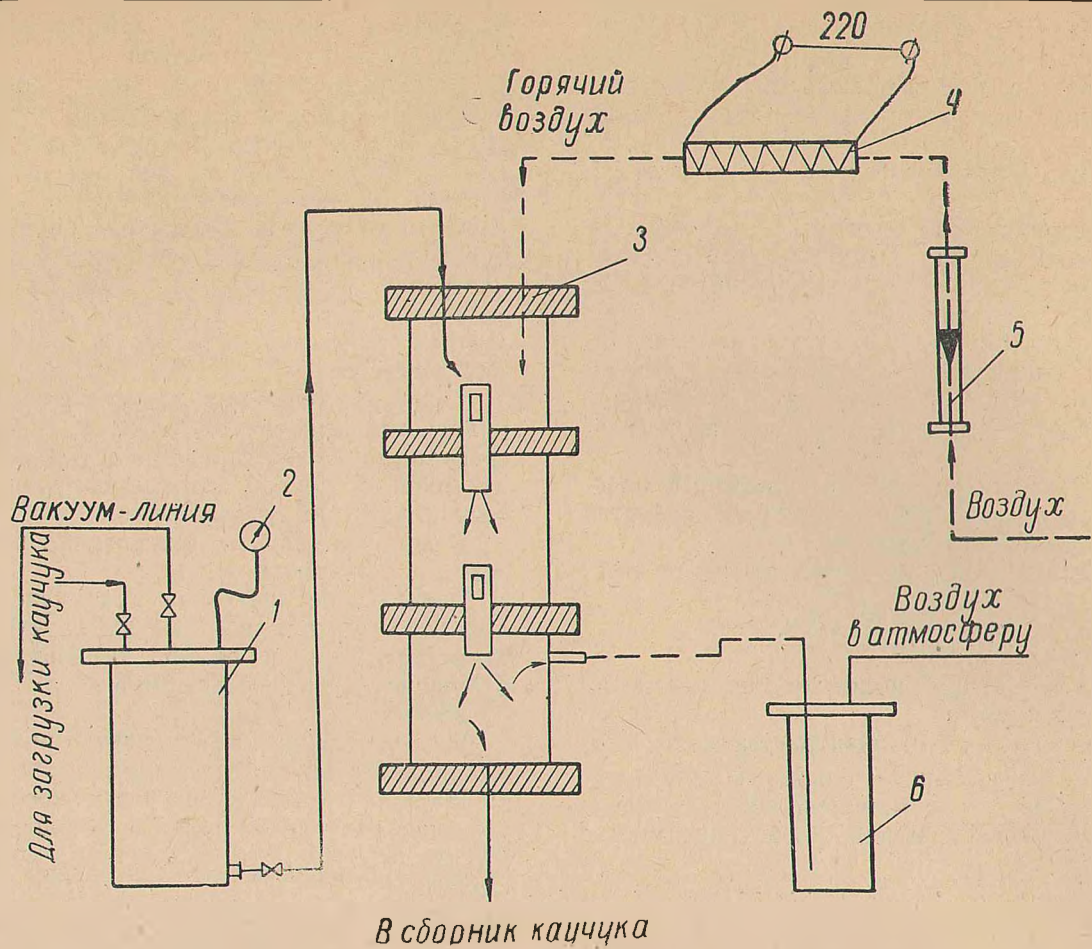


Рис. 2. Схема установки для извлечения «летучих»:

1 — напорная емкость; 2 — манометр; 3 — колонна; 4 — нагреватель; 5 — ротаметр; 6 — сборник конденсата

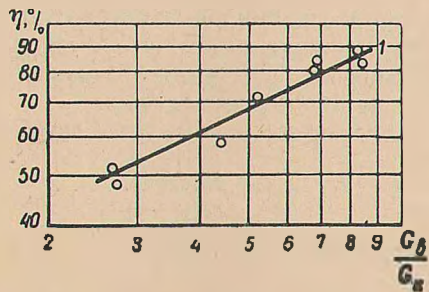


Рис. 3. Зависимость степени извлечения «летучих» ( $\eta$ ) от отношения фаз ( $\frac{G_v}{G_k}$ ):

1 — при температуре 20°

поддерживалось на уровне  $5,0 \pm 0,3$ ;  $8,0 \pm 0,4$  и  $11,5 \pm 0,7$  кг/кг; на рис. 4 соответственно 1, 2, 3.

Следует отметить, что уравнение (1) не учитывает вязкости. Влияние вязкости несом-

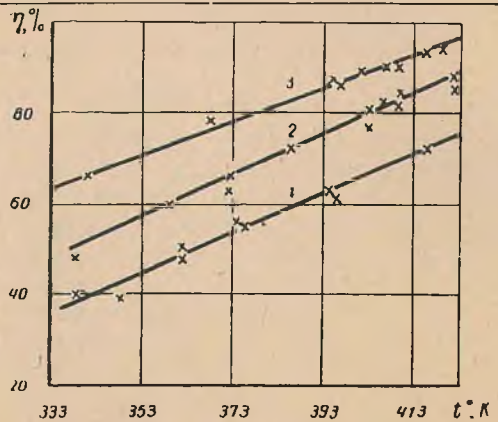


Рис. 4. Зависимость степени извлечения «летучих» ( $\eta$ ) от температуры:

1 — при  $\frac{G_v}{G_k} = 5,0 \pm 0,3$ ; 2 — при  $\frac{G_v}{G_k} = 8,0 \pm 0,4$ ;

при  $\frac{G_v}{G_k} = 11,5 \pm 0,7$



ненно отразится на абсолютных значениях коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ .

На основании вышеизложенного, задавая соотношения фаз и температурой процесса, можно рассчитать степень извлечения. До сих пор для зависимостей, изображенных на рис. 3 и 4, расход каучука поддерживался постоянным ( $0,75 \pm 0,05$  кг/ч).

Ранее говорилось, что вязкость низкомолекулярных силоксановых каучуков лежит в интервале от 3 до 200 пз, поэтому большое практическое значение имело выяснение влияния вязкости каучуков на степень извлечения при сохранении всех прочих равных условий проведения процесса.

Исследование проводилось с каучуками, имеющими вязкости 3, 16 и 200 пз, т. е. отношение вязкости каучуков составляло приблизительно 1 : 5 : 67.

На рис. 5 изображена зависимость между степенью извлечения ( $\eta$ ) и соотношением фаз

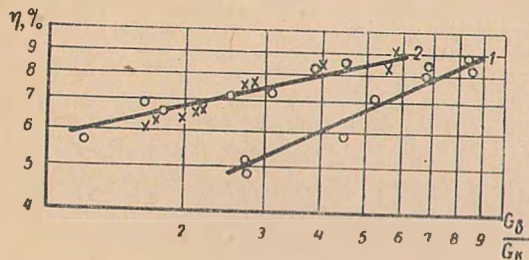


Рис. 5. Зависимость степени извлечения «летучих» ( $\eta$ ) от соотношения фаз  $\frac{G_v}{G_k}$  для каучуков различной вязкости:  
1 — 200 пз; 2 — 3 и 16 пз

$\left(\frac{G_v}{G_k}\right)$  для каучуков различной вязкости. Из рисунка видно, что результаты, полученные при работе с каучуками, имеющими вязкость 3 и 16 пз, легли на одну линию (2); 1 получена при работе с каучуком 200 пз.

Несмотря на большое различие вязкости взятых каучуков, влияние ее на степень извлечения незначительно, причем, с увеличением соотношения фаз это различие делается еще меньше.

Анализ полученной зависимости позволил вывести формулу

$$\frac{G_v}{G_k} = \frac{\eta - \left[ A + K'_1 (\mu_{\max} - \mu_3) \right]}{K_2 \left[ B - \frac{K'_1}{\mu_{\max}} (\mu_{\max} - \mu_3) \right]}, \quad (2)$$

где  $\frac{G_v}{G_k}$  — отношение фаз;

$\eta$  — степень извлечения;

$A$  и  $B$  — постоянные, равные 30 и 0,70 соответственно;

$\mu_{\max}$  — вязкость каучука (200 пз);

$\mu_3$  — вязкость каучука после удаления летучих;

$K'_1$  и  $K'_2$  — коэффициенты, равные 0,13 и 10 соответственно.

Этим уравнением можно пользоваться для расчета  $\frac{G_v}{G_k}$ , если вязкость обрабатываемого

полимера лежит в диапазоне от 3 до 200 пз, причем, оно пригодно в том случае, когда температура каучука в контактном элементе составляет 140—150°.

Большой практический интерес представляло изучение зависимости между степенью извлечения и орошением контактного патрубка. На рис. 6 представлена такая зависи-

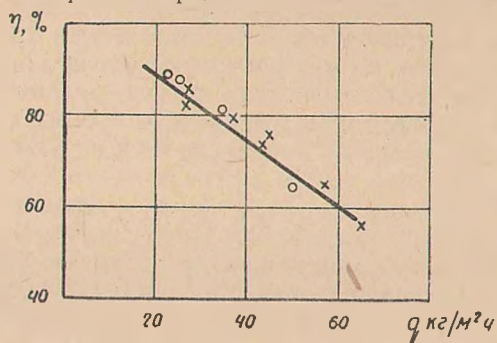


Рис. 6. Зависимость степени извлечения «летучих» ( $\eta$ ) от удельной плотности орошения ( $q$ ) контактного элемента:

○ — вязкость 16 пз; х — вязкость 3 пз

мость. Из рисунка видно, что степень извлечения ( $\eta$ ) находится в обратно пропорциональной зависимости от ( $q$ ) удельной плотности орошения. Получение такой зависимости помогает раскрыть влияние некоторых факторов на эффективность процесса и рассчитать толщину и скорость пленки при стекании жидкости по гладкой стенке. При этом нами не учитывалось влияние газовой фазы на поток жидкости. Это допущение, по нашему мнению, справедливо, так как скорость воздушного потока поддерживалась на одном и том же уровне, поэтому влияние газового потока на жидкостную пленку было во всех случаях примерно одинаковым.

Расчеты показали, что при исследованных плотностях орошения изменение толщины пленки составляло около 30%. Было показано, что на степень извлечения ( $\eta$ ) влияет отношение  $\frac{G_v}{G_k}$ , которое можно менять или

путем изменения расхода воздуха ( $G_v$ ) или изменением скорости подачи каучука ( $G_k$ ).

Для более полного понимания физической сущности процесса целесообразно сравнение зависимостей, изображенных на рис. 3 и 6. В первом из рассматриваемых случаев менялся только расход воздуха, во втором — скорость подачи каучука (орошение). При сравнении оказалось, что степень извлечения ( $\eta$ ) зависит лишь от абсолютной величины  $\frac{G_v}{G_k}$ ,

независимо от того, каким путем (изменением  $G_v$  или  $G_k$ ) достигается то или иное значение соотношения фаз.

Это подтверждает наше предположение, что массоотдача от пленки жидкости к газовому потоку протекает в условиях интенсивного перемешивания всей массы каучука.

Полученные нами зависимости не могут дать исчерпывающей характеристики процесса в целом, но их можно использовать при расчете эффективности степени извлечения, зная характеристику исходного продукта и задаваясь температурным режимом и соотношением фаз.

В результате дальнейших исследований будут выяснены некоторые гидродинамические факторы, оказывающие влияние на процесс, дополнены результаты по массообмену,

а также предпринята попытка обобщения полученных результатов в виде критериальных уравнений, дающих возможность моделирования аппарата, представленного на рис. 1.

### Выводы

1. Найден эффективный метод удаления «летучих» из низкомолекулярных силоксановых каучуков; процесс протекает при температуре от  $100^\circ$  и выше и соотношении фаз не менее 5:1.

2. Исследованы зависимости степени извлечения от соотношения фаз, от температуры проведения процесса, от плотности орошения, от исходной вязкости каучуков.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Низкомолекулярные каучуки СКТН-1 и СКТН. ВДНХ, Проспект, 1965.
2. Карлин А. В. и др. Отчет ВНИИСК, № 1913, 1963.
3. Бреднев В. М., Николаев В. С. К вопросу исследования характеристик вертикального роторного аппарата. Мат. науч.-техн. конференции. Минск, 1964.
4. Анохин И. М., Польский Т. В. Исследования гидродинамики и массообмена в ротационном аппарате. Мат-лы науч.-техн. конференции. Минск, 1964.
5. Алимов Р. З. Ж. прикл. химии, 1962, 35, № 3, стр. 524.
6. Николаев Н. А., Жаворонков Н. М. Хим. пром., 1964, № 11, стр. 837.

УДК 678.842

## Изучение продуктов каталитической деструкции 3, 3, 3-трифторпропил(метил)-диметил-силоксанов

Е. Г. КАГАН,  
Ю. А. ЮЖЕЛЕВСКИЙ,  
А. Л. КЛЕБАНСКИЙ,  
О. Н. ЛАРИОНОВА и  
А. В. ХАРЛАМОВА

(ВНИИСК  
им. акад. С. В. Лебедева)

Ранее сообщалось [1], что при каталитической деструкции продуктов совместного гидролиза 3, 3, 3-трифторпропил(метил)дихлорсилана и диметилдихлорсилана (в молярном отношении 1:1) образуется смесь циклосилоксанов с различным

содержанием 3, 3, 3-трифторпропил(метил)силоксановых ( $\Phi$ )<sup>1</sup> и диметилсилоксановых ( $D$ )<sup>2</sup> звеньев. В той же работе [1] описывались выделенные из этой смеси индивидуаль-

<sup>1</sup> Звено  $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$  обозначено буквой  $\Phi$ .

<sup>2</sup> Звено  $(CH_3)_2SiO$  обозначено буквой  $D$ .