

Е. Д. Хлабыстов, асп.,
В. А. Седых, канд. техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
А. В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб.,
В. Н. Папков, канд. техн. наук, сов. дир. по научн. деят.,
Е. И. Антман, ст. науч. сотр.,
(ВФ ФГБУ «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева,
г. Воронеж, Российская Федерация)

ОЦЕНКА НОВЫХ АНТИАГЛОМЕРАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ВОДНОЙ ДЕГАЗАЦИИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Среди широкого ассортимента полимерных материалов в отдельную группу можно выделить блок-сополимеры, обладающие уникальным набором свойств. Данный тип полимеров в промышленности получают анионной полимеризацией в среде органического растворителя. Основные этапы производства диен-винилароматических термоэластопластов (ТЭП) включают: подготовка мономеров и растворителя, синтез, стабилизация антиоксидантом, выделение из раствора, сушка [1]. Выделение полимера из раствора можно производить водным и безводным способами. Безводный способ является более пожароопасным, и большинство крупных производств выделяют термоэластопласты методом водной дегазации.

Для предотвращения слипания крошки в процессе выделения в водный раствор добавляют антиагломераторы – вещества, создающие барьеры для процесса агломерации и позволяющие получать полимер в виде отдельных частиц. При дегазации термоэластопластов с высоким индексом расплава и обладающих повышенной липкостью (в особенности изопрен-стирольных блок-сополимеров) и склонных к комкованию, эффективность антиагломератора заметно снижается, что приводит к образованию агломератов и сильному варьированию размера образующейся крошки [2].

В качестве антиагломераторов используются: стеарат кальция или магния со щелочью, гидроксиды магния или алюминия, сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль), поливиниловый спирт, производные целлюлозы, а также цинковых или кальциевых солей стеариновой кислоты, калий-цинковой соли стиромалья [3]. Несмотря на высокую эффективность стиромалья в качестве антиагломератора, он не получил широкого промышленного применения из-за высокой токсичности при попадании в сточные воды. Ан-

тиагломератор на основе стеаратов кальция, магния и цинка требует стадии приготовления антиагломератора из натриевого мыла стеариновой кислоты и хлоридов указанных металлов. Применение указанного антиагломератора эффективно предотвращает слипание крошки синтетического каучука, обеспечивает ее легкий отжим от воды после водной дегазации и ее транспортировку до стадии сушки. Однако, полученный таким способом в виде суспензии стеарат кальция обладает недостаточной дисперсностью и агрегативной устойчивостью, для поддержания которой требуется сильное защелачивание до pH (10–12) [4].

Наиболее современными антиагломераторами являются растворы солей кальция алкилбензолсульфоновых кислот с углеводородной цепью C₁₂-C₂₆ в минеральных и синтетических маслах с массовой долей солей 20–40%. Антиагломератор предотвращает слипание крошки каучука, но его расход при этом составляет от 1,73 до 4,8 кг на 1 тонну каучука, наличие сульфогрупп приводит к сильному пенообразованию, а используемое в составе масло попадает в возвратный растворитель.

В рамках настоящей работы ставится задача модернизации существующего метода выделения растворных термоэластопластов за счет исключения использования малеинизированных токсичных и биоразлагаемых компонентов, а также устранения этапа подготовки антиагломератора. При этом антиагломератор должен обеспечивать получение однородной, неслеживающейся крошки требуемого размера с уменьшенным содержанием зольных примесей в термоэластопластах.

В качестве антиагломератора рассматривался полимерный продукт БП-40И – соль сополимера бутилметакрилата с итаконовой кислотой с содержанием итаконовой кислоты 20–40 мольных процентов (рисунок 1). Сополимер используется в виде аммонийной соли с диэтаноламином, полученной обработкой 1 мас. ч. сополимера и 0,2–0,3 мас. ч. диэтанолamina, растворенного в изопропиловом спирте.

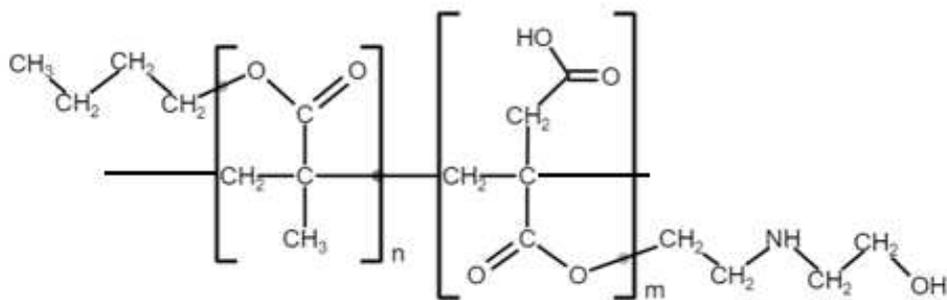


Рисунок 1 – Структура БП-40И

Продукт БП-40И выпускается серийно на опытном производстве Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК» (ТУ 2499-003-00151555-2023). Продукт нетоксичный, хорошо адсорбируется на полимерной крошке и регулирует ее размер при водной дегазации, а хлорид кальция препятствует слипанию крошки [5].

Для получения крошки с однородными размерами вместо форсунки предварительно проводится эмульгирование раствора эластомера с водой в высокоинтенсивном смесителе при массовом соотношении полимеризат:вода равном (50–70):(50–30)% мас., после чего полученная тонкая эмульсия подается в дегазатор. Такой метод обеспечивает получению мелкой крошки с узким распределением по размерам при одинаковой дозировке антиагломератора, что иллюстрируется на рисунке 2.

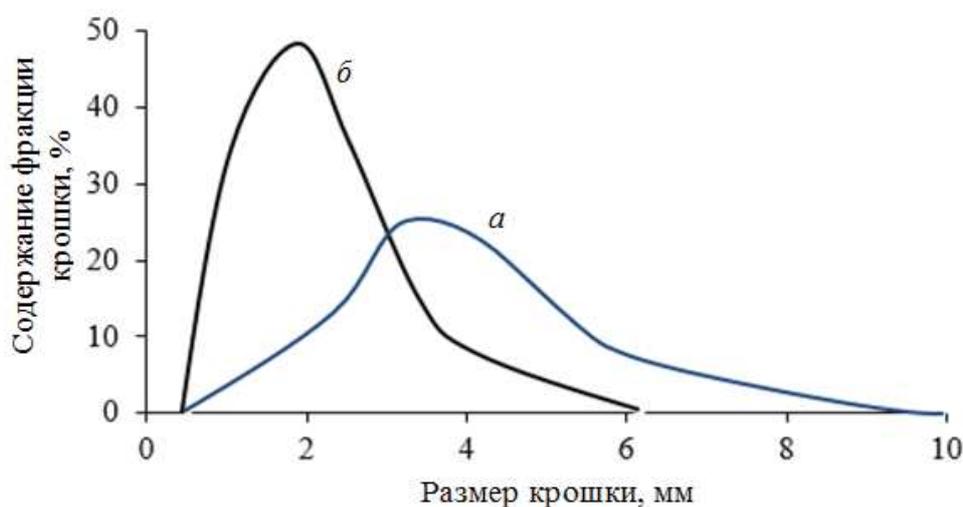


Рисунок 2 – Гравиметрический анализ фракций крошки, выделенной: а) из раствора; б) из эмульсии

Дегазация проводилась в 2-х литровом стеклянном реакторе, снабженном рубашкой, системой конденсации паров и мешалкой. В реактор загружался 1 л дистиллированной воды, расчётные количества БП-40И и хлорида кальция, взятых в различных соотношениях, вода нагревалась до температуры 95°C. Перед дегазацией в интенсивном смесителе проводилось эмульгирование раствора стабилизированного полимера с водой в течение 2–3 минут. Затем, полученная эмульсия подавалась через нижний штуцер под слой воды со скоростью потока 20–30 мл/мин при включенной мешалке.

Удаление растворителя осуществлялось в течение 15–30 минут при температуре 90–95°C. Далее раствор охлаждался до 30°C при включенной мешалке, после чего полученная крошка извлекалась. Установлены условия выделения методом водной дегазации.

Таблица – Условия выделения и свойства крошки ТЭП

Наименование показателя	Марка эластомера				
	ДСТ-30 Р-01	ДСТ-30 Р-814	ДМСТ-Р	ИСТ-30	
Массовые соотношение эластомер:вода	70:30	50:50	60:40	50:50	
Массовое соотношение БП-40И:хлорид кальция	1:0,4	1:0,35	1:0,2	1:0,5	
Дозировка антиагломератора, кг на тонну эластомера	0,8	1,2	0,5	1,5	
Диаметр крошки, мм	0,5–3	1–5	1–3,5	2–6	
Содержание золы, % мас.	Норма по ТУ	н/б 0,2	–	н/б 0,2	–
	Результат	0,04	0,09	0,035	0,13

Опытным путём установлена дозировка антиагломератора в количестве 0,5–1,5 кг на тонну эластомера. Применение описанного способа позволяет получать нужный размер крошки эластомера, исключает попадания в сточные воды продуктов малеинизации, обеспечивает низкое содержание золы в термоэластопласте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lazzari M., Torneiro M. Aglobalviewonblockcopolymers // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 4. – P. 869.
2. Хакимуллин Ю. Н., Охотина Н. А. Термоэластопластичные материалы на основе блок-сополимеров: учебное пособие. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2017. – 84 с.
3. Технология производства каучуков растворной полимеризации / В. А. Седых [и др.]. – Воронеж: ВГТА, 2010. – 308 с.
4. Кирпичников П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
5. Способ выделения эластомеров растворной полимеризации: пат. 2819288 Рос. Федерация. № 2023109456; заявл. 12.04.2023; опубл. 16.05.2024. – Бюл. № 14. – 8 с.