

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS



УДК 541.6

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРКАУЧУКА

В.Е. Левич*, И.И. Осовская*, Г.А. Емельянов**,
С.А. Кулаченков**, В.М. Родин**2

(*Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительный полимеров;

**НИИ синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева)

Разработана технология получения отечественного хлоркаучука с целью импортозамещения и внедрения наилучших существующих технологий.

Исследование направлено на оптимизацию процесса получения хлоркаучука, отвечающего современным требованиям экологической безопасности, высоким требованиям качества при снижении себестоимости. Актуальность проблемы обусловлена получением отечественного хлоркаучука, по свойствам не уступающего дорогостоящим зарубежным аналогам, например Pergut [1]. Новым в работе является разработка способа получения хлоркаучука в лабораторных условиях для последующего внедрения в промышленное производство. Практическая значимость работы заключается в оптимизации условий получения хлоркаучука.

Под хлоркаучуком, или в зарубежной литературе *chlorinated rubber* [2], понимаются максимально хлорированные полидиены, в основном натуральный каучук (НК), полиизопрены или полибутадиены различных марок.

Производство хлоркаучука и его рынок в РФ практически отсутствуют, хотя при проведении предварительного маркетинга среди производителей лаков и красок как наиболее крупных его потребителей на специализированных выставках по лакокрасочным материалам (ЛКМ) интерес к его применению был подтвержден рядом производителей ЛКМ, особенно для промышленных лакокрасочных материалов. Вопросам техники хлорирования и выделения хлоркаучука посвящено достаточно много патентов. Традиционно за рубежом хлоркаучук получают путем хлорирования раствора НК в четыреххлористом углеороде (ЧХУ) газообразным хлором. Публикации последних 10 лет по получению хлоркаучука базируются главным образом на хлорировании водных латексов НК. Использо-

вание латекса НК для широкомасштабного производства хлоркаучука сомнительно и с точки зрения себестоимости всего процесса, так как цена латекса НК на мировом рынке вчетверо выше, чем цена НК. При использовании синтетических каучуков необходимо введение специальной стадии эмульгирования растворов каучука до водного латекса; они трудоемки и требуют введения дополнительного сырья, что удорожает процесс [3-6].

Механизм хлорирования НК и СКИ-3 сложен и в настоящее время полностью не выявлен. Элементный состав хлорированного полиизопрена соответствует формуле $(C_{10}H_{11}Cl_{17})_n$. Данные спектральных исследований указывают на то, что в хлоркаучуке двойные связи отсутствуют, но имеются циклические структуры. Кроме циклизации, при хлорировании протекают реакции присоединения, замещения, сшивания [7, 8]. Направление процесса определяется условиями реакции: природой галогенирующего агента и растворителя, температурой и т.д.

Объектами исследования служили исходные каучуки: НК, синтетические — полиизопреновые (СКИ-3, СКИ-5ПМ), полибутадиеновые (СКД-40). Среднечисленную (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы исследуемых каучуков определяли методом гель-проникающей хроматографии. Результаты измерений представлены в табл.1.

Зависимость степени набухания (α) НК и СКИ-3 от времени (t), определенная весовым методом, показана на рис.1 и 2.

Как видно из кинетических кривых, скорость набухания НК в гексане выше, чем в ЧХУ (рис.1), а максимум набухания СКИ-3 в этих же растворителях находится в одном временном интервале.

Таблица 1. Молекулярные массы каучуков

Молекулярная масса	Исходные каучуки			Хлорированные каучуки		
	НК	СКИ-3	СКИ-5ПМ	СКБ-40	СКИ-3	СКИ-5ПМ
$M_n \cdot 10^{-3}$		188	217	48	17	47
$M_w \cdot 10^{-3}$		743	789	270	46	155

Хлоркаучук получен хлорированием НК, СКИ-3, СКИ-5ПМ, СКБ-40 газообразным хлором путем пропускания его через раствор полимера в ЧХУ.

В первом способе в качестве растворителя был использован ЧХУ [9]. Хлорирование проводили во фторопластовом реакторе, снабженном мешалкой, термопарой и нагревателем. Большую роль в оптимизации процесса играет вязкость раствора. В зависимости от условий хлорирования (размера реактора, типа мешалки и мощности двигателя) необходимо снижение вязкости осуществляли деструкцией каучука перекисью бензоила или азоизобутиронитрилом.

По другому способу деструкцию каучука проводили подачей воздуха или кислорода через раствор. Регулирование вязкости необходимо для оптимизации процесса и диктуется процентом выхода хлоркаучука, скоростью хлорирования, энергозатратами и качеством конечного продукта. Для увеличения скорости реакции использовали УФ-инициирование. В процессе хлорирования выделяющийся HCl удалялся в щелочной раствор через фторопластовую трубку, встроенную в реактор.

В процессе хлорирования отбирали пробы для определения содержания связанного хлора. Промежуточный продукт осаждали в этаноле или в воде. Выделение конечного продукта проводили двумя способами. По первому из них хлоркаучук выделяли перегонкой с водяным паром, по второму — удаляли растворитель, используя роторный испаритель.

Полученный хлоркаучук промывали этанолом, сушили в роторном испарителе при температуре около 100 °С либо под вакуумом при температуре 60-70 °С, измельчали

в диспергаторе до зернистого порошка. Содержание хлора в хлоркаучуке, определенное по методу [10], составляло 63-65% (масс.).

Важными характеристиками каучуков являются влажность, летучесть, влагопоглощение, плотность, зольность, стойкость к агрессивным средам, пленкообразующая и клеящая способности.

Летучесть и влажность определяли весовым методом сухой навески хлоркаучука при 100 °С в течение 30 и 120 мин соответственно. Для определения водопоглощения навески исследуемых образцов каучука загружали в сетчатые карманы, которые крепили в герметично закрытых эксикаторах с растворами насыщенных солей. Для более быстрого достижения равновесной сорбции образцы подвергали обдувке воздухом. Плотность устанавливали пикнометрическим способом. Зольность определяли путем сжигания навески в муфельной печи при температуре 500 °С [11]. Для характеристики пленкообразующей способности готовили растворы хлоркаучуков из НК, СКИ-3, СКИ-5ПМ, СКБ-40 в различных растворителях (толуол, ЧХУ, этилацетат, 2-бутанон, бутилацетат). Пленки получали методом напыла и эти же пленки использовали для определения химической стойкости хлоркаучуков при 20 °С.

Результаты исследования показали преимущества и недостатки используемых методов хлорирования. В частности, как описано в литературе [3-6], хлорирование в латексе позволяет получить каучук без использования органических растворителей, что исключает дополнительную стадию очистки и улучшает качество хлоркаучука. Кроме того, латексный способ получения хлоркаучука

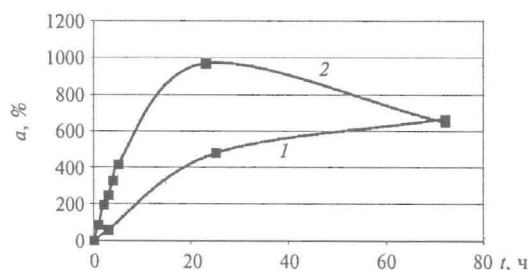


Рис. 1. Набухание НК в ЧХУ (1) и гексане (2).

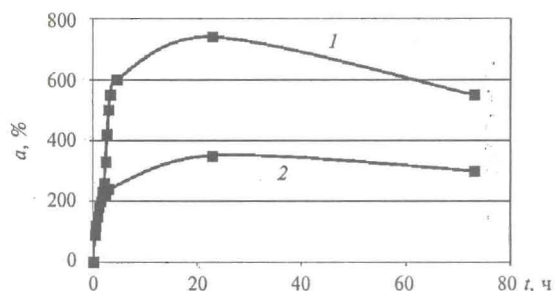


Рис. 2. Набухание СКИ-3 в ЧХУ (1) и гексане (2).

Таблица 2. Сравнительные свойства полученного ХК и каучука Pergut S40

Показатели	Хлорированный НК	Pergut S40
Влажность, %	0.6	0.3
Летучесть, %	2.9	2.5
Поглощение паров воды, %		
при $p/p_0 = 0.975$	10.6	
при $p/p_0 = 0.84$	5.5	
Плотность, г/мл	1.2	1.5
Зольность, %	0.5	0.3

чука позволяет проводить хлорирование при температуре 40 °С, что снижает энергозатраты на хлорирование. Однако, как показано выше, стоимость этого способа достаточно высока вследствие высокой цены на латекс, а создание дисперсии синтетических каучуков требует дополнительных затрат. Следует учитывать, что высокая стоимость новейшей технологии компенсируется высокой ценой продукта на мировом рынке благодаря лучшему качеству (отсутствие органического растворителя).

Использование хлороформа в качестве растворителя, как известно, имеет определенные технологические преимущества. Хлороформ позволяет использовать растворы с максимальной концентрацией 20%, в то время как для ЧХУ эта концентрация составляет 12%. С экологической точки зрения хлороформ предпочтительнее ЧХУ. Хлороформ обеспечивает более высокую скорость протекания процесса, так как в данном случае она лимитируется не диффузионными, а кинетическими параметрами. При этом по-

вышение температуры на 10 град ускоряет реакцию в 10-15 раз [11]. Однако хлорирование в хлороформе требует низких температур (от -20 до -25 °С) в связи с реакцией с хлором и образованием ЧХУ при более высоких температурах. Обеспечение низких температур требует дополнительного оборудования и затрат [11].

Экспериментальные данные хлоркаучука, полученного по описанной выше методике, представлены в табл.2. Для сравнения в этой таблице приведены физико-химические свойства товарного каучука марки Pergut S40 фирмы «Bayer Material Science LLC» [12].

Некоторую разницу в показателях свойств полученного каучука и импортного Pergut S40, по-видимому, можно объяснить разными условиями проведения эксперимента, не указанными в информации [12].

В табл.3 представлены результаты измерений стойкости к агрессивным средам хлоркаучуков, полученных из НК, СКИ-3, СКИ-5ПМ.

Как видно из табл.3, ХК обладает стойкостью к неорганическим средам. Ароматические углеводороды и полярные растворители, а также масла растворяют его. Алифатические углеводороды вызывают сильное набухание, но не растворяют ХК. Природа растворителя не влияет на структуру каучука, но скорость превращения хлоркаучука зависит от скорости растворения полимера в растворителе.

С целью оптимизации процесса дальнейшего применения хлоркаучука использовались смеси растворителей с разбавителем в соотношении 1:1, в частности смеси ацето-

Таблица 3. Стойкость ХК к агрессивным средам при 20 °С

Среда	Концентрация, %	Растворение	Время растворения	
			гелевая	порошок
Кислоты				
азотная	30	н/р		
серная	90	н/р		
соляная	35	н/р		
ледяная уксусная	100	н/р		
Щелочи				
аммиачная вода	35	н/р		
гидроксид натрия	10	н/р		
Органические растворители				
толуол		р	7 мин	10 с
этилацетат		р	5 мин	5 с
бутилацетат		р	30 мин	5 мин
2-бутанол		р	20 мин	2 мин
ацетон		р	30 мин	5 мин
ЧХУ		р	24 ч	30 мин
гексан		н/р		
этиловый спирт		н/р		
этилцеллозоль		н/р		
Растительное масло		р	24 ч	30 мин

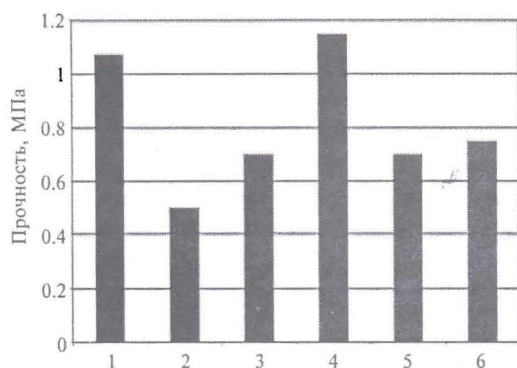


Рис. 3. Диаграмма клеящей способности:

1 – хлорированный НК; 2 – хлорированный СКИ-3 (ХСКИ-3); 3 – хлорированный СКИ-5ПМ; 4 – товарный Pergut S40; 5 – фторкаучук СКФ-26; 6 – БНКС и 30% ХСКИ-3.

на с толуолом, этилацетатом, бутилацетатом, 2-бутанолом, ЧХУ; смесь этилцеллозольва с бутилацетатом, 2-бутанолом, ЧХУ имеют более высокую растворяющую способность.

Из перечисленных растворителей были получены пленки по описанной выше методике. Полученные пленки прозрачные, без видимых дефектов, прочные, но хрупкие, поэтому использование ХК в чистом виде невозможно.

Высокие адгезионные свойства хлоркаучука являются одной из причин, по которой он применяется как основа для различных покрытий и как адгезионная добавка в клеевых композициях [13]. Результаты измерения клеящей способности хлоркаучука приведены на рис.3.

На диаграмме показана механическая прочность исследуемых хлоркаучуков и смесей хлоркаучука с бутадиеннитрильным (БНКС). Хлорированный НК имеет прочность 1.1 МПа, приближенную к значению прочности импортного Pergut S40. Невысокая прочность хлоркаучуков 2 и 3 обусловлена их низкой молекулярной массой (см. табл.1). Исследование адгезионной прочности смеси хлорированного СКИ-3 с бутадиеннитрильным показало более высокую адгезию БНКС и ХСКИ-3 – 0.8 МПа в сравнении с исходными каучуками ХСКИ-3 – 0.5 МПа. Это связано с улучшением адгезионных свойств смесей каучуков в сравнении с индивидуальными веществами.

– Анализ литературы и патентный поиск показали острую необходимость получения отечественного хлор-

каучука с целью импортозамещения и внедрения наилучших существующих технологий.

– Разработана методика получения хлоркаучука, перспективная для дальнейшего внедрения в производство. Хлоркаучук получен хлорированием НК, СКИ-3, СКИ-3ПМ, СКБ-40 газообразным хлором путем пропускания его через раствор полимера.

– Сравнительный анализ методов хлорирования исходных каучуков показал перспективность применения метода хлорирования полидиенов газообразным хлором в ЧХУ.

– Дана сравнительная характеристика коллоидно-химических свойств полученного хлоркаучука из НК, СКИ-3, СКИ-5ПМ и импортного Pergut S40. Показана высокая растворяющая способность органических растворителей и их смесей. Установлено, что смеси ацетона с толуолом, этилацетатом, бутилацетатом, 2-бутанолом, ЧХУ, смесь этилцеллозольва с бутилацетатом, 2-бутанолом, ЧХУ имеют более высокую растворяющую способность. Показан синергетический эффект смеси каучуков по сравнению с индивидуальными.

Библиографический список

1. Pergut® // Bayer Material Science URL: <https://www.bayermaterialsciencenafta.com/products/>
2. Большой справочник резинщика. Т.1. Каучуки и ингредиенты. / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – М.: Изд. центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
3. Sumit Sen, Clayton Mabuni, Donna Walsh // J. Appl. Polymer Sci. 2001. № 82. – С.672-682.
4. Itsuo Kimura, Kentaro Nobori e.a. Method of producing chlorinated rubber. Pat. USA, № 5143980, 1992.
5. Hiroshi Tsuchiya, Makoto Kokura e.a. Preparation process of chlorinated rubber. Pat. USA. № 5350809, 1994.
6. Dietmar Lenko, Sandra Schlogl e.a. // Macromol. symposia. 2012. № 311. – P.9-17.
7. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
8. D'ianny J.D., Naples F.J. e.a. // Ind. a. eng. chem. 1946. № 11. – С.1171-1181.
9. Торосян Г.А., Восканян Э.С. и др. // Армянск. хим. журн. 1973. № 26. – С.413-418.
10. Фридрих А. Практика количественного органического микроанализа. / Под ред. Зелигсон Н.Э. – М.: ГОНТИ НКТП, 1939. – 276 с.
11. ГОСТ 19816.4-91. Каучук и резина. Определение смолы. Введ. 01.01.98. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.
12. Bayer Material Science Pergut S40. Chlorinated rubber // Product information. 2002. № 5. – С.9-10.
13. Левич В.Е., Родин В.М., Осовская И.И. Тез. докл. 10-й Санкт-Петербургск. конф. молодых ученых, 10-13 ноября 2014 г. – Санкт-Петербург, Ин-т высокомолекуляр. соед. РАН.