

文章编号: 1005-8893 (2001) 01-0014-04

# 聚合物乳化脱溶新工艺的研究<sup>\*</sup>

孙同华<sup>1</sup>, 赵新利<sup>2</sup>, 王志民<sup>2</sup>

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 中原油田 宏大化工总厂, 河南 濮阳 457000)

摘要: 以氯化橡胶溶液乳化脱除溶剂为基础, 详细讨论了氯化橡胶-二氯乙烷-水体系乳化脱溶合适的 HLB 值, 理想的乳化剂类型、乳化剂配比、乳化剂使用浓度。并提出了最佳乳化 pH 值。

关键词: 聚合物溶液; 乳化; 脱除溶剂

中图分类号: O 632.21

文献标识码: A

目前, 热塑性聚合物的脱除溶剂方法主要有热水沉析法<sup>[1]</sup>、喷雾干燥法<sup>[2]</sup>、水蒸汽塔式水析法<sup>[3]</sup>等。热水沉析法, 是将聚合物不断注入高于溶剂沸点的热水中, 使溶剂不断挥发出来, 聚合物在水中析出。该法操作简单, 溶剂回收率低, 产品呈块状, 难于进行洗涤、干燥等后处理操作。水蒸汽塔式水析法, 是采用水析塔作为脱溶设备, 其操作方法为: 将氯化液用压缩空气加压后, 与蒸汽一道经过特制的喷嘴喷入不断注入热水的水析塔中, 控制塔温在 100℃左右, 溶剂在塔中不断挥发, 然后进入三相分离器, 气相溶剂与水蒸气一道进入冷凝系统回收套用, 由于空气属不凝性气体, 从而增加了溶剂冷凝的难度, 需进行深度冷凝, 才能提高溶剂回收率。液相进入水洗罐, 离心脱水、烘干, 该法之优点是热塑性聚合物能够呈颗粒析出, 溶剂回收率高, 但蒸汽耗用量大, 且回收溶剂系统冷冻能力大, 产品表观密度低。喷雾干燥法是将聚合物溶液通过喷嘴直接喷入过热的溶剂蒸汽中, 产生的粉料和溶剂蒸汽经旋风分离器分离出粉料, 溶剂进入冷凝系统回收。几种脱溶方法优缺点比较见表 1。

由表 1 比较可见, 乳化脱溶新工艺具有溶剂回收率高、操作简单、设备投资省的特点, 同时产品质量上具有颗粒细、表观密度大、热稳定高等优

点, 该方法已经越来越受到人们的重视, 具有广阔的发展前景。

表 1 几种脱溶方法的比较

脱溶方法	溶剂 操作 设备			产品性能		
	回收	难易	投资	颗粒大小	表观密度	热稳定性
热水沉析法	中	难	低	大块状	小	差
喷雾干燥法	低	难	高	细	小	差
塔式水析法	高	难	高	细	小	中
乳化脱溶法	高	易	中	细	大	高

## 1 乳化脱溶方法

对于氯化橡胶-二氯乙烷-水体系本研究采用乳化法脱溶新工艺, 该工艺国外仅做过这方面的研究<sup>[4]</sup>, 未有工业化的报道。其原理为: 利用乳化剂的高度分散性, 使油状氯化液呈微细颗粒均匀地分散在水中, 形成较稳定的水包油 (O/W) 的乳化体系, 然后升高温度, 在二氯乙烷的沸点附近进行常压蒸发, 这样将较复杂的脱溶析出, 操作变成了简单的蒸馏过程。待溶剂蒸出 90% 以上, 氯化橡胶渐渐变成细粉末状析出, 直至二氯乙烷蒸尽, 由于没有不凝性气体介入, 溶剂蒸汽能够在普通的冷凝系统中就能冷凝回收。

## 2 实验结果及讨论

\* 收稿日期: 2001-01-02

作者简介: 孙同华 (1963-), 男, 江苏江都人, 副教授, 主要从事精细化学品开发研究。

2.1 HLB 值的确定

为使油—水两相形成稳定的乳化体系，必须向其中加入一定量的乳化剂，而选择乳化剂的一般标准则根据乳化剂的 HLB 值，HLB 值即为乳化剂的亲水亲油平衡值，HLB 值越低，表明亲油性越大，HLB 值越高，表明亲水性越强，本试验所选用的乳化剂 HLB 值如表 2 所示<sup>[5]</sup>。

表 2 选用乳化剂 HLB 值

商品名称	类型	HLB 值
Span60 (S-60)	非离子型	4.7
Brij30	非离子型	9.5
PVA	非离子型	10.0
L63	非离子型	11.7
Tween60 (T-60)	非离子型	14.9
Tween80 (T-80)	非离子型	15.0
Tween20 (T-20)	非离子型	16.7

对于相同的 HLB 值，往往两种或两种以上相容性的乳化剂复配比单一乳化剂效果好，混合后乳化剂的 HLB 值 =  $w_A \% \times HLB_A + w_B \% \times HLB_B + w_C \% \times HLB_C + \dots$  (其中  $w_A, w_B, w_C$  为各种乳化剂的质量分数)。

2.1.1 乳化效率与转相体积的测定

取一对已知 HLB 值的乳化剂，将二者按一定比例混合，制成某一 HLB 值的混合乳化剂，并配成一定浓度的水溶液于搅拌装置的烧杯中，然后向烧杯中分批加入等量的氯化液，在相同搅拌转速、搅拌时间条件下，测乳液电导。当电导率值出现明显跳跃（下降）且接近油相电导率时（油相电导事先已测），可看作转相，则加入氯化液总体积即为转相体积，转相体积越大，则乳化效率越高。

2.1.2 氯化橡胶乳液 HLB 的确定

操作方法如上，操作条件为：乳液 pH = 7.2，氯化液中固含量为 18.3%，即溶剂浓度为 81.7%，水为 100 mL，乳化剂为聚乙烯醇（PVA）和聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯（T-60）。通过改变乳化体系的 HLB 值测定乳液的转相体积，其结果如图 1。

由图 1 可知：对于 PVA，T-60 为复配乳化剂的乳化体积，氯化橡胶乳化蒸馏所需的较为理想的 HLB 值为 13.5，当然，决定最终乳化剂类型还取决于乳化剂的分散能力。

2.2 乳化剂品种的选择

氯化橡胶乳化脱溶的过程为一动态过程，随着

脱溶的不断进行，体系中油相不断减少，当溶剂脱除到 80% 以上，物料渐渐起粘，如果乳化剂分散能力不强时极易结块，导致脱溶失败，最终物料将成为大块状，难以进行后处理，表 3 为不同的乳化剂复配成 HLB = 13.5 时不同乳化效果对比以及最终物料情况。

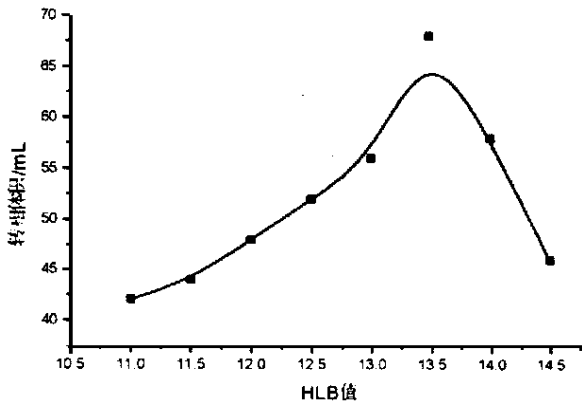


图 1 乳液转相体积与 HLB 之间的关系

表 3 乳化剂品种对乳化效果的影响

乳化剂名称	HLB 值	乳化情况	效果
Brij+T-80	13.5	乳化一般	结块
T-60+S-60	13.5	乳化一般	结块
PVA+T-80	13.5	乳化好	< 10 目
PVA+L63	13.5	乳化好	20 目
10%PVA+28%L63+62%T-60	13.5	乳化好	40 目
20%PVA+13%L63+67%T-60	13.5	乳化好	60 目
30%PVA+24%L63+46%T-20	13.5	乳化好	120 目

由表 3 可知：虽然不同种乳化剂复配均能乳化氯化液，但最终脱溶效果却相差很大，且乳化剂中缺少聚乙烯醇（PVA）时，最终物料均结块，可见 PVA 在乳化脱溶过程中具有较强的分散能力，能够有效地阻止胶料的附聚，但 PVA 含量过高，也会带来不良的后果，即终产品颗粒太细，洗涤过程中易跑料，导致不必要的损失，因此，合适的乳化剂的类型及配比为：20%PVA + 13%L63 + 67%T-60。

2.3 乳化剂用量的选择

在实验过程中，当乳化剂品种及乳化剂配比确定之后，产品最终粒径与乳化剂用量存在一定的关系，一般乳化剂用量小，产品最终粒径大，难以洗涤和烘干，但乳化剂用量多，脱溶过程中易起泡沫，使操作难度加大，同时由于产品颗粒太细，使洗涤及烘干过程中物料损失加大，因此，合适乳化剂用量是乳化脱溶的一个重要因素。表 4 为其它操作条件相同时（乳化剂型比为 PVA :L63 :T-60=

20 :13 :67, pH=7.2) 改变乳化剂用量所产生的乳化效果。

表 4 乳化剂用量对产品的影响

序号	乳化剂 :水	现象	粒径分布			
			< 20 目	40 目	60 目	> 80 目
1	0.5 :1 000	乳化差, 结块				
2	1.0 :1 000	一般, 泡沫少	92	8		
3	2.0 :1 000	一般, 泡沫少	24	73	3	
4	3.0 :1 000	乳化好, 泡沫中	8	47	32	13
5	4.0 :1 000	乳化好, 泡沫多		24	47	29
6	5.0 :1 000	乳化好, 冲料		3	12	85

由上表可见, 适宜的乳化剂配比约为 3%左右为佳, 此时乳化操作泡沫适中, 乳化效果好, 且产品粒径比较理想。

## 2.4 pH 值对乳化效果的影响

氯化反应结束后, 氯化液 pH  $\approx$ 1.5, 为强酸性, 氯化液中含有大量的氯化氢, 由于氯化氢具有催化作用, 能加速产品脱氯化氢反应, 从而导致交联和凝胶的生成<sup>[1]</sup>, 因此在脱溶过程中, 一般加入缚酸剂或热稳定剂, 吸收氯化液中的氯化氢, 同时, pH 值高低也会对乳化效果产生影响。表 5 为乳化剂配比 PVA :L63 :T-60=20 :13 :67, 乳化剂浓度为 3%, 改变乳化液 pH 值, 考察 pH 值对乳化效果的影响。

表 5 pH 值对乳化效果的影响

序号	pH 值	浓度	操作现象	产品性能		
				颗粒大小	外观	稳定性 (秒)
1	2.2	3%	泡沫少, 乳化差	部分结块	白	6
2	5.1	3%	泡沫少, 易操作	< 10 目	白	17
3	6.0	3%	泡沫少, 乳化好	40 目	白	112
4	7.2	3%	泡沫中, 乳化好	60 目	白	491
5	8.9	3%	泡沫中, 乳化好	100 目	黄	914

由表 5 氯化橡胶脱溶采用乳化剂为 PVA :L63 :T-60=20 :13 :67, 作为复配乳化剂时, pH 值对乳化效果影响明显, 当 pH 值<5 时, 由于复配乳化剂中 L63 在酸性条件下不稳定, 从而失去了乳化性能, 使乳化效率下降, 同时, 在低 pH 值下, 产品热稳定性差。

当 pH 值  $\approx$ 7 时, 乳化效果较好, 泡沫适中, 易于操作, 同时物料颗粒较细, 产品白, 热稳定性完全满足用户要求。

当 pH 值>9 时, 乳化效果好, 颗粒细, 热稳

定性好, 但产品外观明显发黄, 其原因是在碱性条件下, 一部分氯化橡胶失去氯化氢, 形成聚烯结构使产品的外观加深。

因此, 当 pH 值为 7 左右时, 乳化效果及产品质量较为理想。

## 3 结 论

氯化橡胶—二氯乙烷—水体系乳化脱溶合适的 HLB 值为 13.5, 理想的乳化剂配方为 PVA :L63 :T-60=20 :13 :67, 其使用浓度为 3%, 并提出最佳乳化 pH 值为 7.2, 在此条件下, 乳化效果好, 泡沫适中, 颗粒达到 60 目左右, 产品外观白, 热稳定性达到 8 min 以上。

乳化脱溶方法是热塑型高聚物脱除挥发份一个新颖的尝试, 具有工艺简单、易于操作、投资少等特点, 通过对氯化橡胶氯化液脱除溶剂的方法研究, 我们了解到, 该体系所需的合适的 HLB 值, 合适的乳化剂类型以及最优的乳化剂配比, 操作浓度, pH 值等重要参数, 并取得了理想的应用效果, 因此, 该新工艺的开发成功, 可解决目前热水沉析法、塔式水析法、所带来的表观密度小, 操作困难, 热稳定性不高等弱点, 同时, 克服喷雾干燥法所带来的设备投资高、溶剂回收率低、表达密度小、热稳定性差的毛病, 该方法的开发成功, 为研究其它热塑性聚合物脱挥提供了一个十分有效的新途径。

## 参考文献:

- [1] 顿佐夫 A A. 氯化聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1981. 10-16, 248-267.
- [2] 黄云翔. 氯化橡胶的合成及应用 [J]. 广州化工, 1989 (2): 8-11.
- [3] Hochne, Klaus. Verfahren Zur Herstellung Chlorierter Polymerer [P]. Ger Offen; 2359461, 1973-11-29.
- [4] Frederic James Bouchard, Blackburg. Chlorinated Rubber Product and Method of Producing [P]. US: 2401133, 1964-05-28.
- [5] 李宗石, 徐明新. 表面活性剂合成与工艺 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1990. 11-17

## Study on Novel Technique of Polymer Desolvation by Emulsifying

SUN Tong-hua<sup>1</sup>, Zhao Xin-li<sup>2</sup>, WANG Zhi-min<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Zhongyuan Oilfield Hongda Plant of Chemical Engineering, Puyang 457000, China)

**Abstract:** In this paper, polymer desolvation by emulsifying method was proposed as to chlorinated rubber—dichloroethane—water system. By experiment, the emulsifier styles, the emulsifier formula, proper pH value and emulsifier concentration were determined.

**Key word:** polymer solution; emulsify; desolvation

### 简 讯

## 《江苏石油化工学院学报》 被列入国家科技部中国科技论文统计源期刊

接中国科技信息研究所信息分析研究中心通知,《江苏石油化工学院学报》从2001年(用刊为2000年)起列入国家科技部中国科技论文统计源期刊。这说明了我院学报学术质量已达到了一定的水平。

中国科技论文统计源期刊是国家科技部委托中国科技信息研究所根据有关选取原则对国内期刊进行综合测评后所选出的期刊,是反映科研成果的全国性学术类和科技类的重要期刊。统计源期刊中的论文反映了我国科学研究的基本状况和水平。一些指导类、检索类、译报类和科普类的期刊,虽属于某学科的“核心期刊”,但不属于统计源期刊。

中国科技信息研究所每年公布一次统计结果,并进行排位。2000年公布的我院1999年在1372种统计源期刊上发表的论文共99篇,在全国高等院校中排名第247位。我院学报进入统计源期刊后,我院每年被统计源期刊收录的论文可增加70余篇,在全国高等院校中的排名可有较大幅度的上升,使我院在全国高等院校中的地位 and 知名度有较大的提高,同时也为我院教师发表高档次的论文提供了又一个机会。

科技处供稿

2001年2月18日