

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической  
технологии, нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Оптимизация технологии выпуска каучука марки БСК-1502 при  
замене диспергатора НФ (лейканол) на анионное поверхностно-активное  
вещество лауреатсульфат натрия марки «Sulforokanol 225 L»

Студент

К.Е. Жданова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Аннотация

Объектом исследования является производство синтетического бутадиен-метилстирольного каучука на ООО «Тольяттикаучук».

Цель бакалаврской работы - повышение эффективности использования сырьевых ресурсов в процессе полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука марки БСК-1502.

В литературном обзоре рассмотрены теоретические основы получения латекса полимеризацией бутадиена и альфа-метилстирола.

Описаны различные способы получения бутадиен-метилстирольного каучука, даны требования и описания к марке каучука БСК-1502.

Проведен поиск технических решений и предложен вариант оптимизации процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола при производстве каучука марки БСК-1502.

Описаны стадии полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола, приведены технологические схемы.

Проведены расчеты материального баланса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола.

Выпускная квалификационная работа состоит из 55 страниц, 15 рисунков, 14 таблиц, использован 21 источник.

## Содержание

Перечень литературных сокращений.....	5
Введение.....	6
1 Литературный обзор в области процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола .....	8
1.1 Физико-химические основы процесса производства бутадиен-альфа- метилстирольного каучука.....	8
1.2 Литературный обзор в области процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола .....	14
1.3 Описание и требования к марке каучука БСК-1502.....	17
2 Описание существующего технологического процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола .....	19
2.1 Описание процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа- метилстирола на предприятии ООО «Тольяттикаучук».....	19
2.2 Технологическая схема реализации процесса эмульсионной полимеризации на предприятии ООО «Тольяттикаучук».....	25
2.3 Оценка возможности повышения эффективности использования сырьевых ресурсов в процессе эмульсионной полимеризации на предприятии ООО «Тольяттикаучук» .....	29
3 Оптимизация процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа- метилстирола для получения латекса при производстве каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук».....	34
3.1 Предложение по оптимизации процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука .....	34
3.2 Расчет материального баланса процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука .....	37

3.2.1 Расчет материального баланса существующей схемы процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука .....	37
3.2.2 Расчет материального баланса оптимизированного процесса эмульсионной полимеризации.....	46
Заключение .....	52
Список используемой литературы .....	54

## Перечень литературных сокращений

БМСК – бутадиен-альфа-метилстирольный каучук

РТИ – различно технические изделия

СКМС – синтетический каучук маслонаполненный сополимерный

АРПД - низкотемпературная полимеризация при  $(5\div 10)$  °С; регулируемый меркаптанами; эмульгатор на основе парафината (мыла жирных кислот); для диэлектрических резиновых изделий

РКП – регулируемый меркаптанами; эмульгатор на основе мыла канифоли; для диэлектрических резиновых изделий

СК – синтетический каучук

АРКМ - низкотемпературная полимеризация при  $(5\div 10)$  °С; регулируемый меркаптанами; эмульгатор на основе мыла канифоли; маслонаполненный

СБСК – синтетический бутадиен-стирольный каучук

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПМЧ – полимерно-мономерные частицы

ДЭГА – диэтилгидроксиламин

Трилон Б – динатриевая соль этилендиамина тетрауксунной кислоты

ТДМ – третичный додецилмеркаптан

КВФ – концентрированная водная фаза

АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество

## Введение

Бутадиен-альфа-метилстирольные каучуки (БМСК) эмульсионной полимеризации являются каучуками общего назначения. Эти каучуки не требуют специальной пластификации. Они хорошо смешиваются с различными ингредиентами резиновых смесей, а также хорошо совмещаются с другими типами каучуков общего назначения (полибутадиеновыми, полиизопреновыми). Низкотемпературные каучуки имеют широкий спектр применения. В основном (70%), это производство шин (изготовление протекторов). Остальная часть приходится на изготовление различных резинотехнических изделий (РТИ): цветные резинотехнические изделия, изделия медицинского назначения, товары народного потребления, обувь, автокамеры, приводные ремни, технические пластины, конвейерные ленты, рукава. Специальные марки бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков (например, СКМС-30 АРПД), не содержащие электропроводящих примесей, используются в кабельной промышленности. Каучуки с низким содержанием  $\alpha$ -метилстирола (10%) применяются для изготовления изделий, работающих в условиях низких температур (СКМС-10РКП). На основе БМСК изготавливают защитные резины, стойкие к воздействию  $\gamma$ -радиации. Кроме того, широкий ассортимент товарных синтетических латексов используется в производстве водно-дисперсионных красок, пропитки корда, проклейки и покрытия бумаги и тканей, полимербетонов, формовой и листовой пенорезины [1].

Впервые промышленное производство бутадиен-стирольного эмульсионного каучука (БСК) было организовано в Германии в 1938г. Разработку синтеза сополимера бутадиена-1,3 с  $\alpha$ -метилстиролом начали в США в 1945г. Производство бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30, аналогичного по свойствам каучуку СКС-30, было организовано на Красноярском заводе СК в 1952г.

В 1961г. начато производство маслонаполненного бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРКМ-15 на Куйбышевском заводе СК (г. Тольятти), затем на Омском и Стерлитамакском заводах СК (1962г.). В течение длительного периода работы производства СБСК (г. Тольятти) были освоены марки эмульсионного сополимерного каучука: БСК-1500, БСК-1502, СКМС-30АРКМ-27, высокостирольные композиции ВС-45, ВС-45АК, КВС-60, БСК-1904.

В настоящее время в производстве СБСК ООО «Тольяттикаучук» выпускаются три марки бутадиен-метилстирольного эмульсионного каучука: безмасляный БСК-1502, маслонаполненные СКМС-30АРКМ-15 и СКМС-30АРКМ-27 с содержанием масла 15% и 27%, соответственно. Для выпуска марки БСК-1502 используется не окрашивающий антиоксидант фенольного типа (ВС-30А), для СКМС-30АРКМ-15 и СКМС-30АРКМ-27 – окрашивающий антиоксидант фенолоаминного типа (ВС-1).

Целью бакалаврской работы является повышение эффективности использования сырьевых ресурсов в процессе полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука марки БСК-1502 на ООО «Тольяттикаучук».

В соответствии с намеченной целью были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ существующего процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука и определить возможность снижения использования сырьевых ресурсов на ООО «Тольяттикаучук».

2. Провести оптимизацию технологического процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса с заменой диспергатора НФ (лейканол) на анионное поверхностно-активное вещество лауреатсульфат натрия марки «Sulforokanol 225L» при производстве каучука марки БСК-1502 на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

# 1 Литературный обзор в области процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола

## 1.1 Физико-химические основы процесса производства бутадиен-альфа-метилстирольного каучука

Эмульсионная полимеризация была разработана в конце 19 века, как попытка воспроизведения условий образования полимерного вещества в природных каучуконосах. Не так давно этот метод стал ведущим в производстве синтетического каучука.

«Эмульсионная сополимеризация - (от греч. polymeres «состоящий из многих частей») - процесс получения молекул сополимера (макромолекулы) путем последовательного присоединения молекул мономера (бутадиен-1,3 и  $\alpha$ -метилстирол) в эмульсии» (рисунок 1) [1].

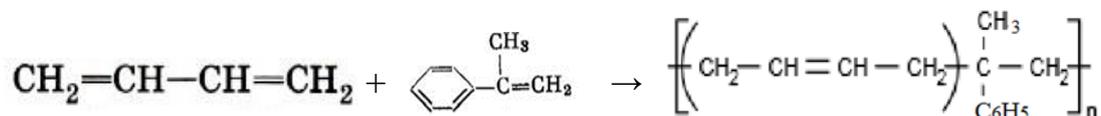


Рисунок 1 – Сополимеризация бутадиена-1,3 с альфа-метилстиролом

Сополимеризация бутадиена-1,3 с  $\alpha$ -метилстиролом осуществляется по свободно-радикальному механизму в водной эмульсии.

«Латекс – дисперсия полимера в воде. Дисперсия состоит из дисперсной фазы (полимера) и дисперсионной среды (воды)» [1].

«Конверсия мономеров – степень превращения мономеров (K, %). Конверсия показывает, какая часть (%) от исходного количества вещества, поданного в процесс, вступила в реакцию» [1].

При проведении эмульсионной полимеризации (ЭП) воду используют в качестве дисперсной среды. В данном случае мономеры в водную фазу входят в виде эмульсии. Чтобы стабилизировать эмульсии нужно

использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) – эмульгаторы. При достаточно высоких концентрациях эмульгаторов в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора, солюбилизующие молекулы мономеров. В системе мономер присутствует в виде достаточно крупных капель, стабилизированных эмульгатором. Схема стабилизации эмульсии масла в воде эмульгатором показана на рисунке 2.

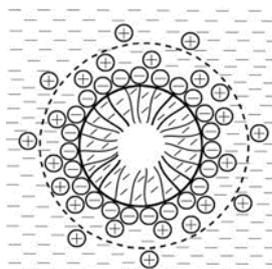


Рисунок 2 – Схема стабилизации эмульсии масла в воде эмульгатором

Полимеризацию инициируют органическими пероксидами с участием низкотемпературной окислительно-восстановительной активирующей группы (железо-трилоновый комплекс-ронгалит). За счет распада инициатора в системе образуются свободные радикалы ( $R\bullet$ ), дающие начало росту полимерной цепи. Полимеризация начинается в мицеллах, которые потом превращаются в латексные частицы полимера, окруженные слоем эмульгатора. В начале процесса увеличивается число и размеры этих частиц. Когда эмульгатор заканчивается, новые частицы не появляются, зато старые увеличиваются за счет диффузии мономера из капель. Мицеллы и латексные частицы, которые образуются из них служат эффективными ловушками для радикалов. Так как полимер в воде не растворяется, это говорит о том, что макрорадикалы из частиц в водную среду не смогут выйти. Благодаря этому можно увеличить концентрацию радикалов роста. Данный факт при высоких скоростях реакции позволяет получать полимеры с большой молекулярной массой (рисунок 3) [2].

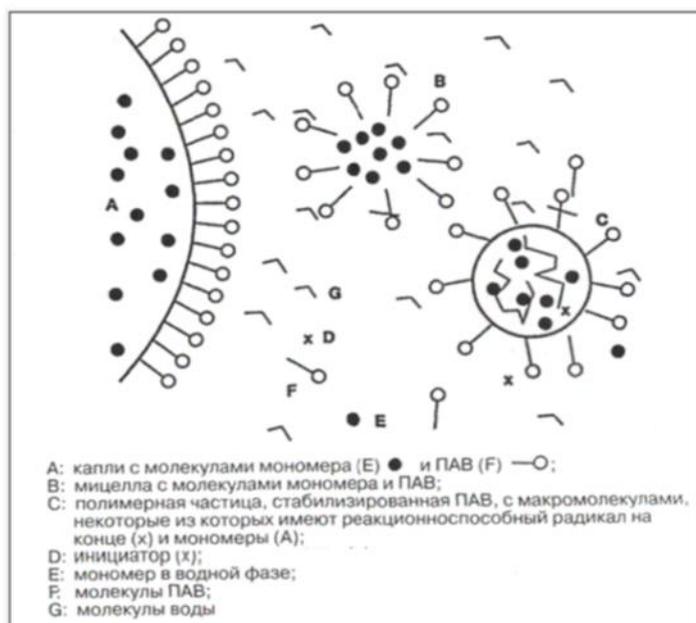


Рисунок 3 – Механизм эмульсионной полимеризации

Если уменьшить температуру полимеризации, это приведет к тому, что уменьшится содержание в каучуке низкомолекулярных фракций и степень разветвленности, а также увеличится регулярность структуры полимера. Следствием таких изменений улучшение качества полимера. Если увеличить содержание регуляторов молекулярная масса полимера уменьшится [2].

Калиевые или натриевые мыла диспропорционированной канифоли и калиевые мыла жирных кислот  $12^{\circ}\text{C} \div 18^{\circ}\text{C}$  в соотношении 50:50 используются в качестве эмульгаторов для того, чтобы, получить устойчивые эмульсии мономеров. Использование мыла канифоли, благодаря остающимся в каучуке смоляным кислотам, повышает его обрабатываемость и улучшает физико-механические показатели вулканизатов (сопротивление разрыву, раздиру, истиранию). В то же время резиновые смеси обладают повышенной липкостью, что ухудшает их технологические свойства и снижает скорость вулканизации. Каучуки, полученные с использованием мыл жирных кислот, имеют более высокую скорость вулканизации, но уступают «канифольным» каучукам по прочностным и эластическим показателям [2].

Вспомогательными компонентами полимеризации являются: электролиты (сода или хлорид калия), способствующие поддержанию заданного рН системы и понижению вязкости латекса, и вещества, повышающие стабильность латекса (диспергатор НФ – лейканол).

С ростом конверсии мономеров происходит разветвление макроцепей полимера. Разветвление полимеров зависит от конверсии мономеров, температуры и наличия некоторых примесей. С повышением конверсии мономеров вязкость внутри полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) увеличивается, что приводит к замедлению реакции обрыва цепи. Иногда при увеличении вязкости наблюдается резкое повышение скорости реакции. Это явление получило название «гель-эффекта» или «эффекта Тромсдорфа» [3].

При нагревании БМСК происходит образование поперечных связей с образованием высокомолекулярного соединения, ограниченно растворимом в бензоле (гель). Для предотвращения достижения точки гелеобразования используют принудительный обрыв полимеризации введением стопперов. При заданной конверсии 76÷85 % в систему вводят стоппер – диэтилгидроксиламин (ДЭГА). Для сохранения высоких скоростей процесса при глубокой конверсии рекомендуется использовать более активные иницирующие системы. Это делается для того, чтобы сохранить свойства товарного каучука. Дробная подача регулятора в систему (в 2-3 точки) эффективно снижает молекулярную массу сополимера и сдвигает точку гелеобразования в сторону высокой конверсии.

Каучуки э-БСК, полученные при низкой температуре полимеризации (5÷10) °С, имеют высокую молекулярную массу, менее разветвленную и однородную по фракционному составу структуру.

Физико-механические показатели получаемых вулканизатов существенно зависят от условий синтеза каучука: при повышении температуры сополимеризации увеличивается вероятность переноса цепи на полимер, поэтому каучуки характеризуются меньшей линейностью

макромолекул с большей полидисперсностью, и при более высокой молекулярной массе обладают худшими технологическими свойствами.

Состав получаемого полимера зависит от относительной активности сомономеров. Звенья бутадиена структуры 1,4 находятся, главным образом, в транс-форме (рисунок 4) [3].

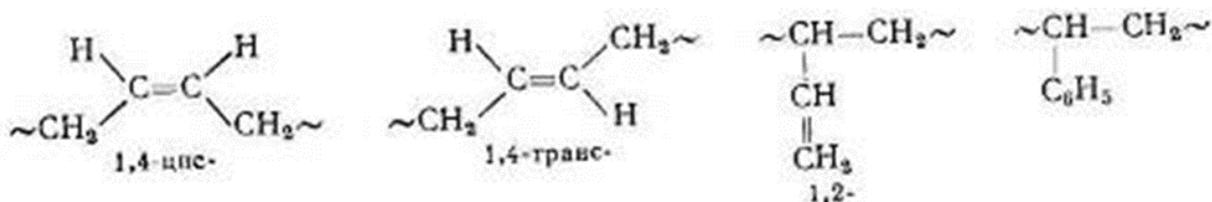


Рисунок 4 - Структура бутадиена

Относительное содержание 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев зависит от температуры полимеризации (таблица 1) [3].

Таблица 1 – Зависимость количества звеньев к температуре полимеризации

Температура, °С	50	5
Содержание звеньев, %		
1,4-транс-	62-65,3	71,7-72,0
1,4-цис-	14,0-18,3	7,0-12,3
1,2-	16,3-23,0	15,8-21,0

Готовый сополимерный каучук обогащен реакционно-активными бутадиенновыми звеньями (76-80) %, содержание альфа-метилстирольных звеньев, менее реакционного мономера, ниже, чем в исходной смеси мономеров (21-24)%. Такое количество связанного  $\alpha$ -метилстирола обеспечивает лучшее сочетание технологических, прочностных и эластических свойств каучука.

Преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола представлены в таблице 2 [4].

Таблица 2 – Преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола

Преимущества	Недостатки
1. Низкое тепловыделение на единицу объема реакционной массы, улучшенные условия теплосъема, возможность регулирования температурного режима.	1. Многокомпонентность системы, в результате чего возрастает доля затрат на вспомогательные вещества в общей себестоимости продукта, возрастает вероятность попадания в реакционную систему примесей, влияющих на стабильность и эксплуатационные свойства каучуков.
2. Текучесть получаемого латекса позволяет осуществлять процесс по непрерывной схеме и использовать современные средства автоматизации и контроля.	2. Использование коагулянтов неорганической и органической природы обуславливает значительное количество загрязненных сточных вод на стадии выделения полимеров из латексов.
3. Применение доступного и относительно дешевого сырья;	3. Трудность применения катализаторов стереоспецифической полимеризации, поэтому получаемые полимеры не являются регулярными.
4. Меньшая чувствительность к микропримесям по сравнению с полимеризацией в растворе.	4. В результате радикальной сополимеризации сополимеры содержат значительное число звеньев бутадиена-1,3 в положении 1,4-транс, что приводит к ухудшению их технических свойств по сравнению с аналогичными каучуками растворной полимеризации.
5 Низкая пожаро- и взрывоопасность за счет наличия в полимеризационной системе 2/3 объема воды, отсутствие особо опасных пиррофорных металлоорганических соединений.	
6. Возможность синтеза сополимера с высокой молекулярной массой при низких температурах и высоких скоростях реакции.	
7. Возможность легкого регулирования молекулярной массы и состава сополимера.	
8. Однородность получаемого полимера по структуре и качеству (тепло реакции полимеризации отводится равномерно), а, следовательно, более высокие его физико-механические показатели.	
9. Возможность получения широкого ассортимента полимеров и сополимеров общего и специального назначения.	

## 1.2 Литературный обзор в области процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола

В статье Гусева Ю.К. представлены подробные данные о разработке и производстве бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков эмульсионной полимеризации. Принципиальное значение для производства эмульсионных БСК имеет решение проблемы замены или утилизации лейканола. В рецепте синтеза каучуков эмульсионной полимеризации осталось два биологически не разлагаемых продукта: лейканол и трилон Б. При этом решение проблемы лейканола – это одновременно и решение проблемы сброса сточных вод, содержащих высокие дозировки неорганических солей. В принципе, проблема лейканола может быть решена двумя способами:

- замена лейканола на биологически разлагаемый продукт;
- проведение выделения каучука из латекса таким образом, чтобы лейканол остался в каучуке и в сточные воды не попал [10].

К сожалению, на сегодняшний день решения полноценной замены лейканола на другой, биологически разлагаемый диспергатор не найдено, но работы в этом направлении активно продолжаются. Таким образом, оптимальным вариантом на наш взгляд, является организация выделения каучуков из латексов с использованием методов бессолевого выделения, включающего применение четвертичных аммонийных оснований. Использование солей двухвалентных металлов снижает содержание неорганических солей в сточной воде на порядок, однако не решает проблему попадания лейканола в сточную воду. Использование же четвертичных аммонийных солей, во-первых, уменьшает на два порядка содержание неорганических солей в сточной воде и во-вторых, в 8 – 20 раз уменьшает содержание лейканола в сточной воде. При этом ХПК серума, поступающего на очистные сооружения в случае применения аминных коагулянтов – на ~ 20 % ниже, то есть в этом случае очистка будет более

эффективной. Использование четвертичных аммонийных солей не решает полностью проблему попадания лейканола в сточные воды, а лишь существенно снижает его содержание в сточной воде. В связи с этим кардинальное решение проблемы – замена лейканола на биологически разлагаемый диспергатор.

Авторы Квон С.А., Ким Н.А статьи Синтез биосовместимых и биоразлагаемых полимерных частиц в сверхкритическом диоксиде углерода провели исследования и доказали влияние различных соотношений сомономера, температуры реакции, типов и концентрации диспергаторов на размер и морфологию частиц. Сферические биосовместимые и биоразлагаемые полимерные частицы были получены в диапазоне субмикронных размеров [6].

В статье Новые зеленые поверхностно-активные вещества для эмульсионной полимеризации, авторов Фернандес А.М, Брейера Б.А. при совместной работе США и Германии, рассмотрены алкилфенольные эмульгаторы с более благоприятным экологическим профилем. Они становятся ключевыми ингредиентами для экологически чистых эмульсионных полимеров и полимерных дисперсий: Disponil® AFX-Series (Cognis)-это система поверхностно-активных веществ без NPEO для эмульсионной полимеризации и полимерный диспергатор также как предположение для получения европейской ЭКО-этикетки для внутренних красок и лаков. Эти новые неионогенные поверхностно-активные вещества проявляют эффективную эффективность в процессе полимеризации и в качестве стабилизаторов после реакции. Эти продукты экологически совместимы, в основном получены из природных возобновляемых ресурсов и легко поддаются биологическому разложению [7].

Существуют разные способы увеличения устойчивости латексов на стадиях сополимеризации мономеров, их дегазации и отгонки, например, использование разных добавок (тринатрийфосфат, кальцинированная сода), поверхностно-активных веществ (ПАВ) и диспергаторов (диспергатор НФ)

или снижение температур при дегазации и отгонки за счет применения противоточных колонн.

Существует способ повышения агрегативной устойчивости латекса во время получения бутадиен-стирольных каучуков. Этого можно добиться путем введения в латексную систему перед дегазацией ~ 20 % диспергатора НФ (лейканола) от общего количества рецепта полимеризации [2]. Однако этот способ недостаточно эффективно предотвращает процесс коагулюмообразования. Также есть способ получения в присутствии радикальных инициаторов, эмульгаторов, электролитов каучуков эмульсионной сополимеризацией бутадиена и акрилонитрила, согласно которому для повышения стабильности латекса на стадии сополимеризации и отгонки мономеров процесс проводят в присутствии 0,5÷1,5 мас.ч. эмульгаторов на 100 мас.ч. мономеров, а полученный латекс перед отгонкой мономеров разбавляют 20÷50 мас.ч. воды на 100 мас.ч. мономеров [8]. Повысить устойчивость латекса к механическому и термическому воздействию в 3÷12 раз можно за счет разбавления его водой. Но есть и недостатки у данного способа: снижается массовая доля сухого остатка латекса и тем самым падает производительность оборудования, при коагуляции увеличивается расход электролита.

Также известен способ повышения устойчивости латекса бутадиен-нитрильного каучука и снижения коагулюмообразования за счет ввода в латексную дисперсию 5÷10 мас.ч. водного раствора смеси тринатрийфосфата или кальцинированной соды, диспергатора и стабилизатора фенольного типа в массовых соотношениях 1: (0,01 ÷ 0,03): (0,01 ÷ 0,05): (0,01 ÷ 0,05) соответственно [8]. С помощью данного способа можно снизить образование коагулюма в 3÷5 раз за счет ввода:

- тринатрийфосфата и кальцинированной соды (добавка электролитов поддерживает рН латексной системы в интервале 10÷11);

- диспергатора (увеличивает устойчивость латекса к механическому, термическому и термомеханическому воздействию);
- стабилизатора фенольного типа (снижает скорость полимеризации и образование полимеров в газовой фазе отгонных колонн и системе конденсации).

С целью улучшения технологических свойств полистирольного латекса применяют несколько повышенные дозировки эмульгатора и диспергатора, подаваемых одной порцией в начало процесса полимеризации. Однако такой технологический прием может привести к значительному увеличению пенообразующей способности латекса, что негативно отразится на стадиях дегазации и отгонки незаполимеризованного мономера. Высокая пенистость латексной системы вынуждает вводить дополнительное количество специальных пеногасящих добавок [9]. Кроме того, большой расход эмульгатора и диспергатора для стабилизации латексных частиц приводит к удорожанию получаемого полимера и увеличению загрязнения сточных вод, для очистки которых требуются значительные затраты [10].

Поэтому целесообразно рассмотреть возможность замены диспергатора НФ (лейканол) на более активное ПАВ, которое позволит легкое перекачивание, дозирование, смешивание с другими компонентами и более экономичное.

### **1.3 Описание и требования к марке каучука БСК-1502**

Каучук синтетический БСК-1502 получается за счет совместной полимеризацией бутадиена с альфа-метилстиролом при температуре (4-8)<sup>0</sup>С. Данный процесс реализуется с применением мыл диспропорционированной канифоли и синтетических жирных кислот, и комплексных эмульгаторов в качестве эмульгатора смеси, содержит неокрашенный антиоксидант. Предназначен для производства шин и резинотехнических изделий

различного назначения [11]. Технические требования каучука марки БСК-1502 показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Технические требования каучука марки БСК-1502

Наименование показателя	Норма
Вязкость по Муни MML 1+4 (100 <sup>0</sup> C), ед. Муни	51±6
Разброс вязкости внутри партии, ед. Муни, не более	8
Массовая доля антиоксиданта, %: BC-30A или аналоги CAS 68610-06-0	0,7-2,0
Todonox 1520L/ Irganox 1520L или аналоги CAS 110553-27-0	0,7-1,3
Потери массы при сушке, % мас., не более	0,5
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,1
Упруго-прочностные характеристики вулканизатов:	
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, не менее	9,8
Условная прочность при растяжке МПа, не менее	22,0
Относительное удлинение при разрыве, %	400-650
Вулканизационные характеристики резиновых смесей:	
Минимальный крутящий момент (ML), дН·м	1,60-3,60
Максимальный крутящий момент (MH), дН·м	14,0-24,0
Время начала вулканизации (ts1), мин	1,6-5,5
Время достижения 50% степени вулканизации (t 50), мин	7,0-11,0
Время достижения 90% степени вулканизации (t 90), мин	14,0-20,0
Массовая доля органических кислот, %	5,0-7,2
Массовая доля мыл органических кислот, %, не более	0,25
Массовая доля связанного альфа-метилстирола, %	21-24

Таким образом, в данном разделе были рассмотрены физико-химические основы процесса производства бутадиен-альфа-метилстирольного каучука. Также проведен литературный обзор по теме исследования, изучены статьи и дано описание и требования к марке каучука БСК-1502. В следующей главе будет приведено описание существующего технологического процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола.

## **2 Описание существующего технологического процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола**

### **2.1 Описание процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола на предприятии ООО «Тольяттикаучук»**

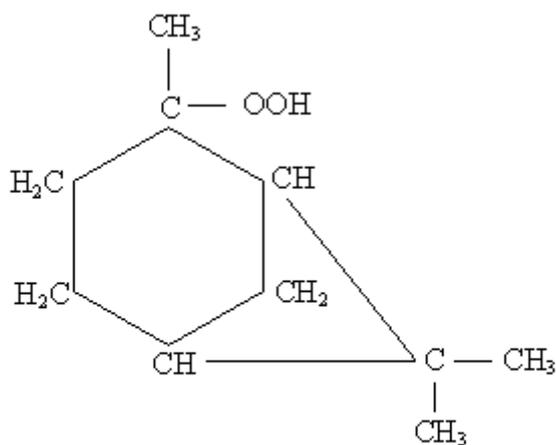
Водная фаза (дисперсионная среда), углеводородная фаза, состоящая из основного и дополнительного мономеров (в процессах совместной полимеризации), эмульгатор, инициатор, активатор, регулятор, прерыватель, противостаритель, все это является основными компонентами, которые участвуют в процессе эмульсионной полимеризации [12].

Процесс полимеризации в эмульсии можно разделить на три стадии:

- реакция инициирования, приводящая к образованию из молекул мономеров активных радикалов;
- реакция роста полимерной цепи в результате ее развития;
- реакция обрыва цепи, приводящая к образованию конечного продукта – полимера.

Первая стадия: для процесса сополимеризации бутадиена и альфа-метилстирола применяются вещества, иницирующие процесс сополимеризации. В качестве инициатора используется гидроперекись на основе гидрированных терпеновых углеводородов (пинан) ( $C_{10}H_{18}O_2$ ) [13].

Структурная формула гидроперекиси пинана показана на рисунке 5.



Гидроперекись пинана

Рисунок 5 – Структурная формула гидроперекиси пинана

При распаде гидроокиси образуется активный радикал. Данный радикал приводит к возбуждению процесса полимеризации.

Существуют такие вещества – активаторы, которые используются для ускорения процесса распада гидроперекиси. Эти вещества взаимодействуют с инициатором по окислительно-восстановительному механизму и ускоряют его распад на свободные радикалы.

При получении латекса таким активатором процесса эмульсионной полимеризации является железо-трилоновый комплекс (ЖТК), образующий при взаимодействии сернокислого железа с динатровой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) по реакции [13]. Реакция активатора показана на рисунке 6.

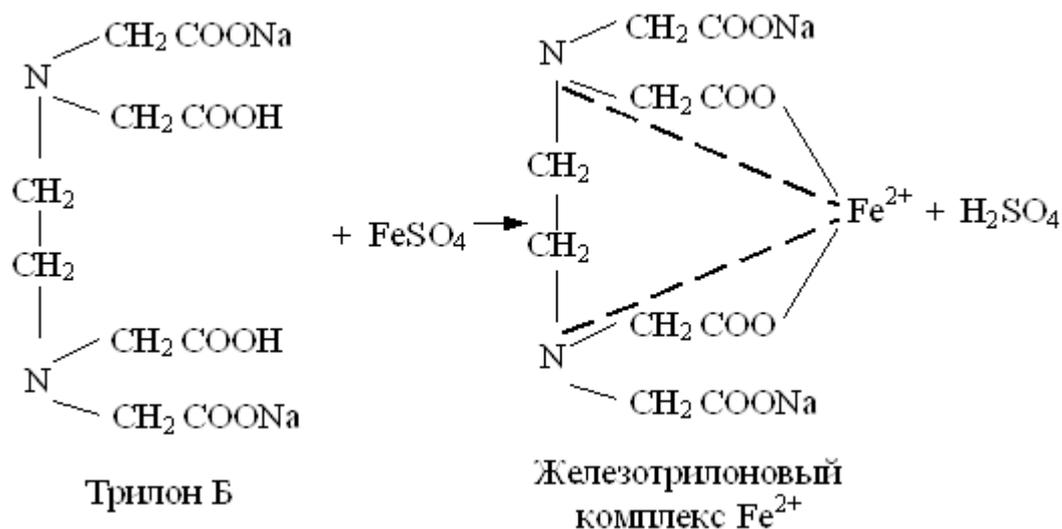


Рисунок 6 – Реакция активатора

В водной среде ЖТК вступает в реакцию с гидроперекисью пинана с образованием свободного активного радикала, щелочи и превращением  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  [13]. Реакция превращения  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  показана на рисунке 7.

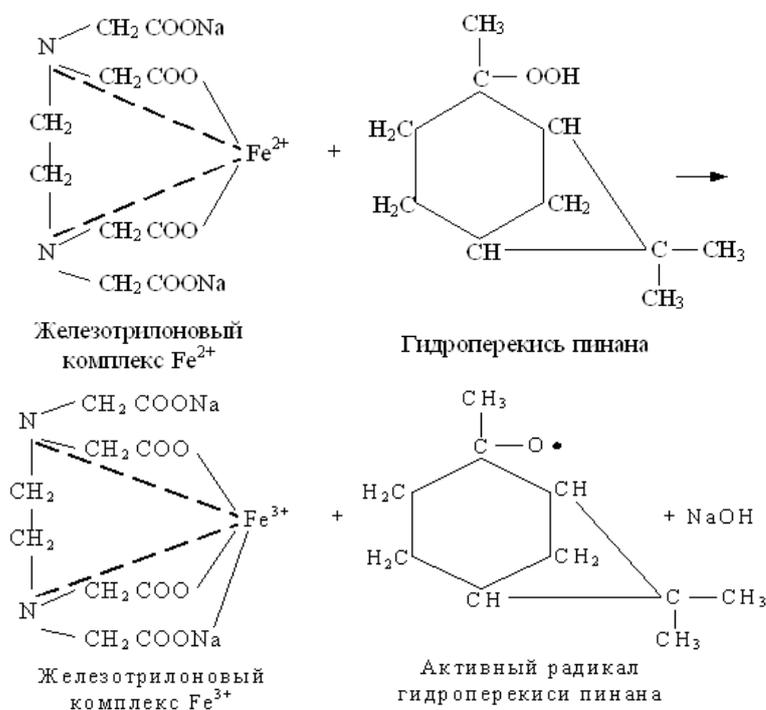


Рисунок 7 – Реакция превращения  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$

Перевод трехвалентного железа в ЖТК в первоначальное, двухвалентное состояние происходит за счет ронгалита (формальдегид сульфоксилата натрия), присутствующего в полимеризационной системе [13]. Реакция превращения  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  за счет ронгалита показана на рисунке 8.

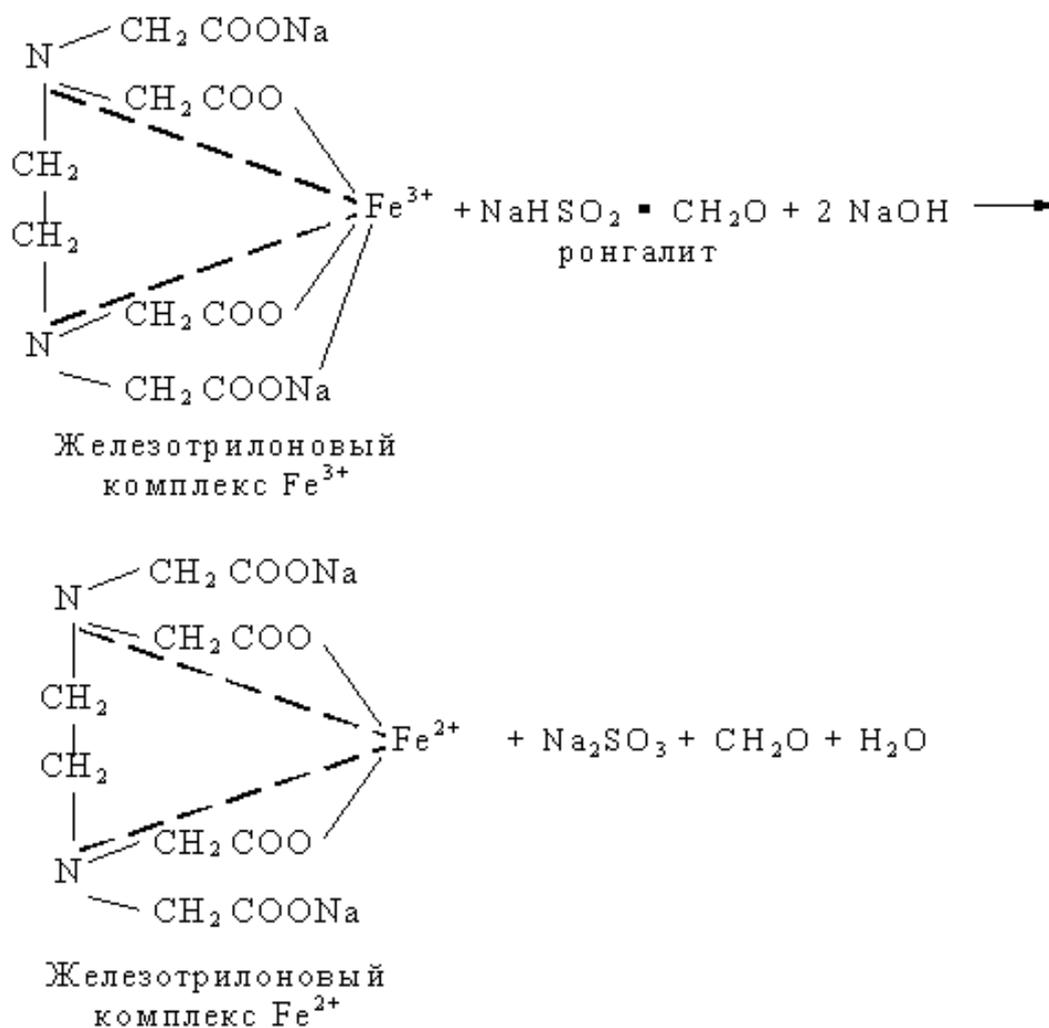


Рисунок 8 – Реакция превращения  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  за счет ронгалита

Когда происходит реакция между двухвалентным комплексом железа и молекулой гидроперекиси пинана, то образуются свободные радикалы, благодаря которым появляется новая полимерная цепь.

Особенностью окислительно-восстановительных систем является то, что они достаточно сложные в управлении и чувствительны к примесям.



Затем уже к растущей цепи начинают присоединяться молекула бутадиена и молекула альфа-метилстирола. Таким образом происходит образование молекулы полимера.

Регулирование молекулярного веса полимера осуществляется за третичного додецилмеркаптана. Его структурная формула приведена ниже (рисунок 10).

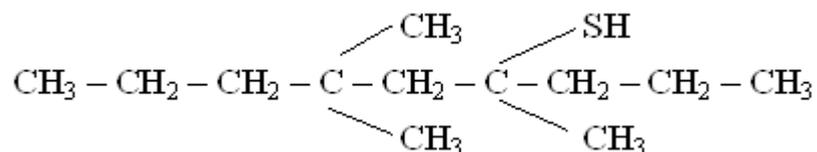
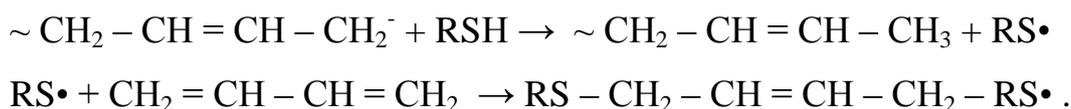


Рисунок 10 – Структурная формула додецилмеркаптана

Регулирование осуществляется за счет реакции переноса цепи. Происходит обрыв реакции роста полимерной цепи и затем образуется свободный радикал. А потом уже этот радикал и является началом новой цепи.

Радикал третичного додецилмеркаптана:



Последняя стадия. На данной стадии происходит окончательный обрыв процесса полимеризации после достижения регламентного значения конверсии мономеров. В данном случае это производится за счет ввода раствора прерывателя (стоппера) диэтилгидроксиламина (ДЭГА) в систему. Данный раствор взаимодействует с активными радикалами гидроперекиси и растущей молекулярной цепи и обрывает процесс полимеризации. С помощью одной такой молекулы можно запросто нейтрализовать два активных радикала [15]. Химизм действия ДЭГА показан на рисунке 11.

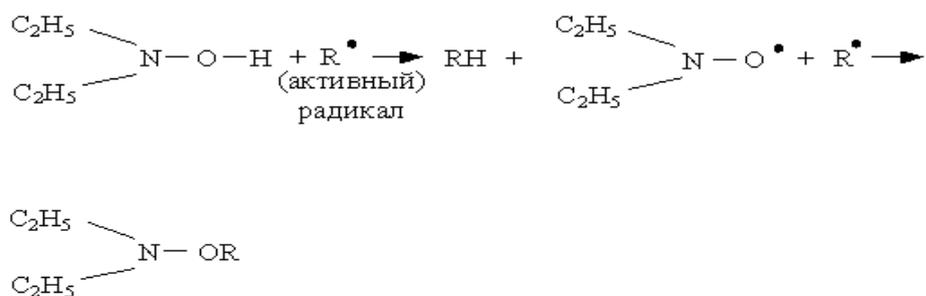


Рисунок 11 – Химизм действия ДЭГА

Полученный в результате полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола латекс представляет собой коллоидную систему, в которой мелкие частицы каучука находятся во взвешенном состоянии и имеют одинаковый электрический заряд. В данном случае происходит следующее, под влиянием этих зарядов частицы отталкиваются друг от друга и тем самым это приводит к стабильности латекса [16].

## 2.2 Технологическая схема реализации процесса эмульсионной полимеризации на предприятии ООО «Тольяттикаучук»

На установке Е-1 полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола при получении латекса в процессе производства каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» имеется 6 полимеризационных батарей, в каждой из которых 12 полимеризаторов № 49, на рисунок 12 представлен один полимеризатор №49/1. Все полимеризаторы в полимеризационной батарее обвязаны последовательно тремя линиями [17]:

I – рабочая, по ней эмульсия углеводородов перетекает из полимеризатора по опуску в следующий полимеризатор;

II – резервная, она предусматривает возможность обвода любого полимеризатора;

III – для аварийного стравливания латекса в емкость № 123 в случае срабатывания предохранительных клапанов полимеризаторов № 49.

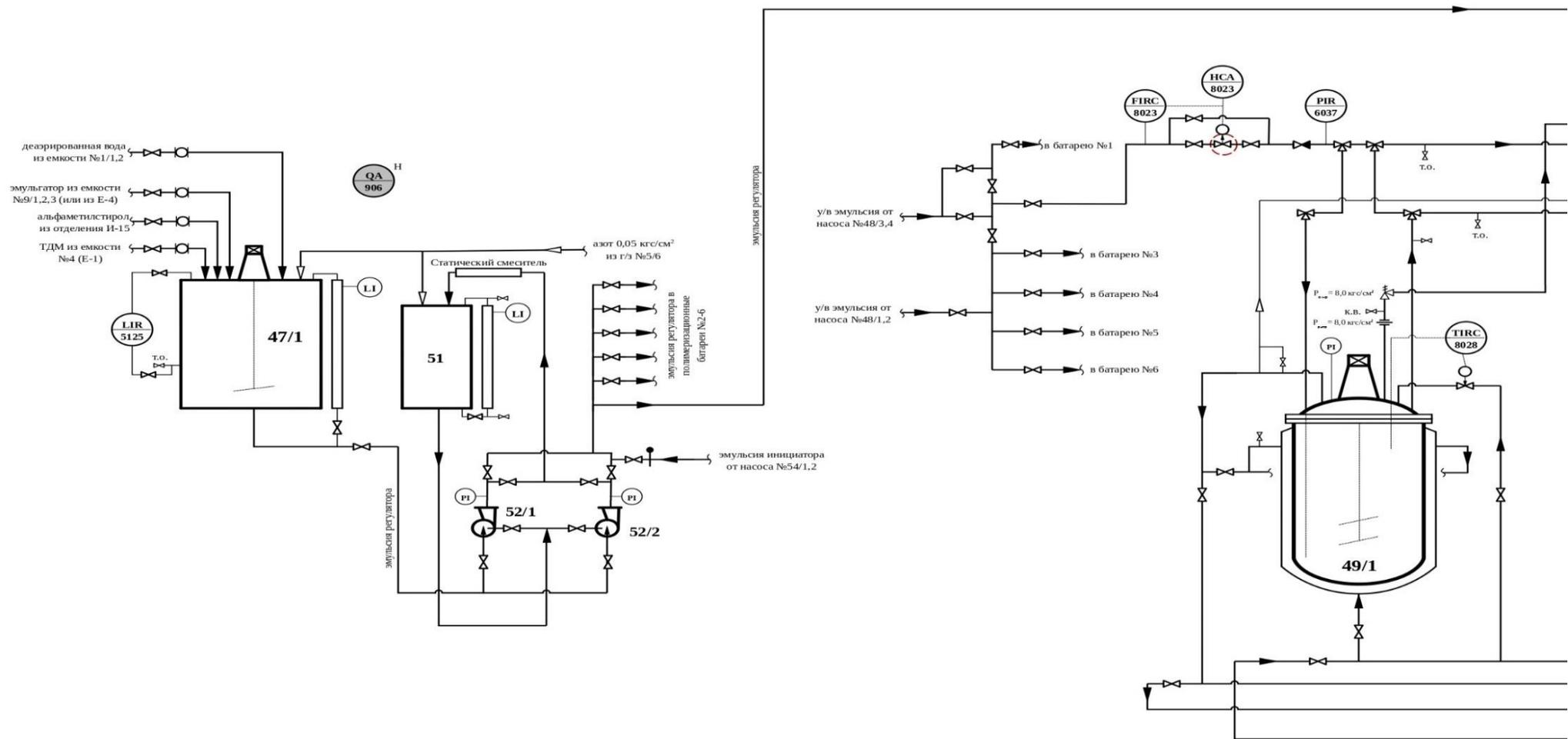


Рисунок 12 - Установка Е-1 Полимеризация бутадиена и альфа-метилстирола

На принципиальной схеме цеха Е-1 (рисунок 13) представлен процесс приготовления концентрированной водной фазы.

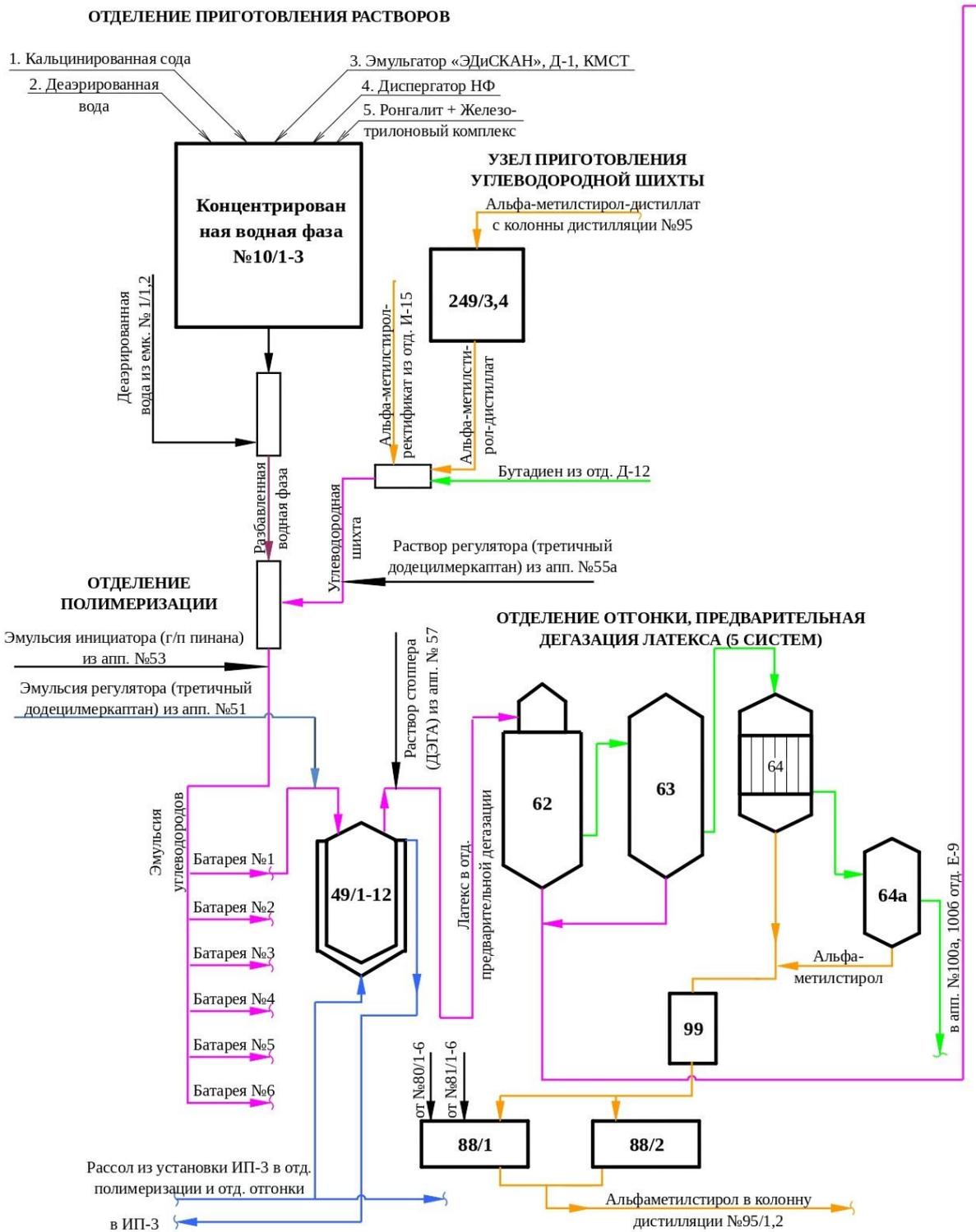


Рисунок 13 – Принципиальная схема цеха Е-1

На каждом полимеризаторе установлен пружинно-предохранительный клапан с мембранным разрывным устройством. Это сделано для защиты от повышения давления.

Соотношение между углеводородной и водной стадиями, подаваемыми на полимеризацию, выдерживается автоматически, как 100:200±3 регуляторами расхода, клапаны которых установлены на линиях подачи углеводородной шихты и разбавленной водной фазы в смесителе.

Расход эмульсии углеводородов в полимеризационную батарею измеряются вихревыми расходомерами и выдерживаются регуляторами расхода, клапаны которых установлены на линии эмульсии углеводородов в полимеризационную батарею.

Для равномерного расходования третичного додецилмеркаптана в процессе полимеризации и получения с заданной молекулярной массой его вводят в три точки по ходу процесса сополимеризации [18].

Расходы эмульсии регулятора в полимеризаторы № 49/3-5, № 49/6-8 измеряются электромагнитными расходомерами и выдерживаются регуляторами расхода, клапаны установлены на линиях эмульсии регулятора в полимеризаторы № 49/3-5, 49/6-8.

Эмульсия инициатора подается в линию эмульсии углеводородов после эжекторного смесителя № 21. Расход эмульсии инициатора в линию эмульсии углеводородов после эжекторного смесителя № 21 измеряется расходомером, выдерживается регулятором, клапан установлен на этой линии и регистрируется в компьютере [19].

Для активизации процесса допускается временная дополнительная подача эмульсии инициатора непосредственно в полимеризаторы № 49/6-8 по линии эмульсии регулятора, это необходимо при достаточно резком снижении активности процесса, что происходит из-за падения различных ингибирующих примесей в систему полимеризации с сырьем. Дополнительная подпитка эмульсией инициатора, делается от насоса № 54/1,2 с остановом насоса № 52/1,2.

Полимеризатор № 49 оборудован мешалкой, внутренним змеевиком и «рубашкой» охлаждения.

При процессе сополимеризации происходит выделение достаточно большого количества тепла. Для поддержания необходимой температуры, которая прописана в регламенте, в змеевики и «рубашку» полимеризатора № 49 подается рассол с температурой от минус 18 °С до минус 12 °С. Данный процесс осуществляется подачей рассолы из установки ИП-3.

Рассол, который поступает из змеевиков и «рубашки» полимеризатора № 49 переходит по линии обратного рассола через сетчатый фильтр № 50, 50а в коллектор обратного рассола. Также данной схемой предусмотрена возможность подачи обратного рассола в ИП-3, помимо фильтра № 50, 50а.

Температура в полимеризаторах № 49/1-12 выдерживается регуляторами, регулирующие клапаны установлены на линиях:

- прямого рассола в змеевики полимеризаторов № 49/1-12 (полимеризационных батарей № 1, 2, 4, 6);
- обратного рассола из змеевиков полимеризаторов № 49/1-12 (полимеризационных батарей № 3, 5).

В каждом полимеризаторе есть «кармане», в котором находится термометр. Это сделано для того, чтобы контролировать температуру [20].

Процесс сополимеризации доводится до определенной, заданной по технологическому режиму глубины полимеризации – конверсии (степени превращения мономеров).

### **2.3 Оценка возможности повышения эффективности использования сырьевых ресурсов в процессе эмульсионной полимеризации на предприятии ООО «Тольяттикаучук»**

Цель применения в качестве диспергатора АПАВ «Sulforokanol L225/1» - повышение эффективности производства СКМС, уменьшение затрат на сырье и энергоресурсы.

При замене диспергатора НФ (лейканол) на АПАВ «Sulforokanol L225/1» при приготовлении опытных производственных концентрированных водных фаз (КВФ) были снижены дозировки АПАВ «Sulforokanol L225/1». В процессе приготовления опытных КВФ отклонений параметров от контрольного уровня не выявлено. Отмечено, что в опытный период достигался более высокий уровень конверсии мономеров (76÷86) % при снижении дозировки инициатора на 7 % относительно контрольного периода (77÷82) %.

Увеличилось значение термомеханической устойчивости опытного латекса от контрольного синтеза, что положительно влияет на качество латекса.

Коллоидные свойства латекса СКМС30-АРК показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Коллоидные свойства латекса СКМС30-АРК

Наименование показателя	Референсные значения (норма)	Контрольный образец	ОПВ
Массовая доля сухого остатка, %	-	28,9	30,7
Механическая устойчивость, %	0,4÷2,0	0,9	0,9
Термомеханическая устойчивость%	2,0÷6,0	2,3	5,1

Также, на стадии коагуляции латекса СКМС-30АРК был снижен расход «Реагент «ЭПАМ» с 2,3 кг/т каучука до 1,9 кг/т каучука, что привело к снижению пенообразования, а при снижении расхода до 1,6 кг/т пена вовсе исчезла.

На стадии выделения каучука при достижении оптимума флокуляции латекса СКМС-30АРК (АПАВ «Sulforokanol L225/1») отмечено снижение содержания в серуме остаточного «Реагент «ЭПАМ» (до 2,4÷3,0 мг/дм<sup>3</sup>) в 5 раз и ион-сульфатов (450÷800) мг/л – в 3 раза. Снижение в течение опытного периода суммарного количества сульфат-ионов в серуме и остаточного «Реагент «ЭПАМ» обусловлено:

- меньшим содержанием сульфо-групп в составе лауретсульфата натрия (0,06%) против серийного диспергатора НФ (0,19%);
- пониженным расходом лауретсульфата натрия;
- связыванием АПАВ «Sulforokanol L225/1» с флокулянт «Реагент «ЭПАМ» в ионный комплекс, который остается в крошке каучука.

Результаты анализа серума показаны в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты анализа серума

Дозировка АПАВ Sulforokanol L225/1, мас.ч./100 мас.ч. мономеров	«Реагент «ЭПАМ»		Массовая концентрация сульфат-ионов, мг/л
	Расход, кг/т каучука	мг/дм <sup>3</sup>	
Контрольный период			
-	2,3	15,5	2900
Опытный период			
0,19	1,9	11,7	1340
0,18	1,8	8,8	1000
0,18	1,6	2,4	800
0,18	1,6	3,0	450

Отмечено снижение количества эластомерного продукта в 5 раз.

Количество отходов полимера СБСК – эластомерного продукта приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Количество отходов полимера СБСК – эластомерного продукта

Анализируемый период	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май
Количество эластомерного продукта ЭП-БСК марка А, кг	17510	27030	24689	22620	4324
Среднемесячное количество, кг	22962				4324

Пробы контрольного и опытного каучука по показателям химического анализа были идентичны и характеризовались низкими значениями

показателя «Массовая доля незаполимеризованного  $\alpha$ -метилстирола» (0,01÷0,03) %.

Отмечено значительное улучшение цветности опытного каучука от коричневого до светло-розового оттенка.

Расширение полидисперсности опытного каучука БСК-1502 за счет увеличения высокомолекулярной фракции. Анализ данных показывает, что опытные образцы отличаются более широкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 4,0\div 4,3$ ) относительно контрольного образца ( $M_w/M_n = 3,8$ ) за счет увеличения средневесовой молекулярной массы ( $M_w \times 10^{-3} = 490\div 498$  а.е.м.) и снижения среднечисленной молекулярной массы ( $M_n \times 10^{-3} = 114\div 120$  а.е.м), увеличением доли высокомолекулярной фракции каучука ( $> 1 \times 10^6 = 12,5\div 13,6$  %).

Отмечается лучшая обрабатываемость опытных образцов каучука против образца сравнения.

По показателю «Жесткость по Дефо» опытные образцы каучука БСК-1502 характеризуются более низкими значениями (790÷850) кгс относительно контрольного (870 кгс).

Заметно снижение разветвленности структуры опытного каучука, оцениваемой по показателю  $1/\Delta t_g$  (RPA 2000): у опытных образцов несколько ниже (4,2÷4,7), чем у контрольного (4,9).

Расчет экономического эффекта при замене диспергатора НФ (лейканол) на АПАВ «Sulforokanol L225/1» приведен в таблице 7. В расчёте использованы значения расхода сырья до ОПВ (среднегодовые) из отчета производства СБСК по динамике расхода сырья на производство каучука марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 за 2018 г.; по флокулянту «Реагент «ЭПАМ» до ОПВ расход сырья взят за три месяца работы только на этом реагенте; для компонентов инициатор ГПП и серная кислота – расход сырья за период стабильной работы производства СБСК (неделю до ОПВ).

Таблица 7 - Показатели экономической эффективности производства СБСК

№	Компоненты	Ед.изм.	Расход сырья до ОПВ	Расход сырья ОПВ	Расход сырья дельта	Стоимость, руб/кг	Экономия, руб/т
1	Диспергатор НФ (лейканол)	кг/т	2,61	-	- 2,611	72,44	-189,2
2	АПАВ «Sulforokanol L225/1»	кг/т	-	1,584	1,584	294,91	467,1
3	Эмульгатор «ЭДиСКАН1010-1618»	кг/т	67,52	59,421	-8,103	140,99	-1142,5
4	Флокулянт «Реагент «ЭПАМ»	кг/т	2,45	1,4	-1,050	269,48	-283,0
5	Бутадиен	кг/т	596,80	604,00	7,204	37,80	272,3
6	Альфа-метилстирол	кг/т	164,76	167,846	3,087	50,97	157,4
7	Инициатор ГПП	кг/т	0,67	0,56	-0,111	807,85	-89,9
8	Серная кислота	кг/т	11,50	10,45	-1,049	2,91	-3,1
							-810,6

Таким образом, при опытно - промышленном выпуске замены диспергатора НФ на АПАВ «Sulforokanol L225/1» получен экономический эффект по снижению расхода сырья и результаты испытаний соответствуют нормам действующего технологического регламента производства СБСК.

### **3 Оптимизация процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук»**

#### **3.1 Предложение по оптимизации процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука**

На предприятии ООО «Тольяттикаучук» был проведен опытно-промышленный выпуск каучука марки БСК-1502 с применением в качестве диспергатора АПАВ «Sulforokanol L225/1» производства PCC Exol (Польша), CAS № 68891-38-3 (лауретсульфат натрия).

Для проведения ОПВ на СТЛТ был поставлен АПАВ «Sulforokanol L225/1» производства PCC Exol (Польша) в количестве 15000 кг, партия № 890000185613 (дата производства 29.01.2019).

В таблице 8 приведены характеристики опытного образца согласно требованиям спецификации производителя. По результатам анализа лаборатории внешний вид и значение показателя рН 10% раствора образец соответствовал требованиям сертификата качества. Расчет количества АПАВ для приготовления КВФ проводили по значению показателя «Активное вещество» сертификата производителя – 26,0 %.

Таблица 8 – Характеристики образца «Sulforokanol L225/1» производства PCC Exol (Польша)

Наименование показателя	Технические требования	Результаты анализа	
		Сертификат качества	ЦЭТ
1	2	3	4
Внешний вид при (20÷25) °С	Вязкая жидкость	Соотв.	Соотв.
рН 10% р-ра активного вещества	7,0÷8,0	7,6	7,3

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
Активное вещество	25,0÷27,0%	26,0	-
Цвет Klett	max 500 Klett	9	-
Несульфатированные вещества в расчете на активное вещество	max 4,5%	3,4	-
Сульфат натрия (VI) в качестве активного вещества	max 2,0%	0,3	-
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	-	-	1,041

В лабораторных условиях проведена пробная полимеризация латекса СКМС-30АРК с применением опытного образца АПАВ «Sulforokanol L225/1» в оптимизированном рецепте полимеризации, подобранном в ходе проведения лабораторных исследований. На рисунке 14 представлены кинетические кривые процесса сополимеризации бутадиена-1,3 с  $\alpha$ -метилстиролом в присутствии АПАВ «Sulforokanol L225/1» (0,18 мас.ч.) и эмульгаторов «Д-1» и «ЭДиСКАН1010-1618» (5,0 м.ч.) в сравнении с контрольным опытом в присутствии диспергатора НФ (лейканол) (0,23 мас.ч.) и эмульгатора «ЭДиСКАН1010-1618» (5,4 м.ч.). Анализ кинетических данных (рисунок 14) показал, что средняя скорость полимеризации процесса синтеза опытного образца латекса СКМС-30АРК с применением системы эмульгаторов «ЭДиСКАН1010-1618» и «Д-1» (5,0 мас.ч.) с «Sulforokanol L225/1» (0,18 мас.ч.) находилась на уровне контрольного опыта (9,8 % К/час), с преимуществом относительно системы на эмульгаторе «Д-1» (9,2 % К/час).

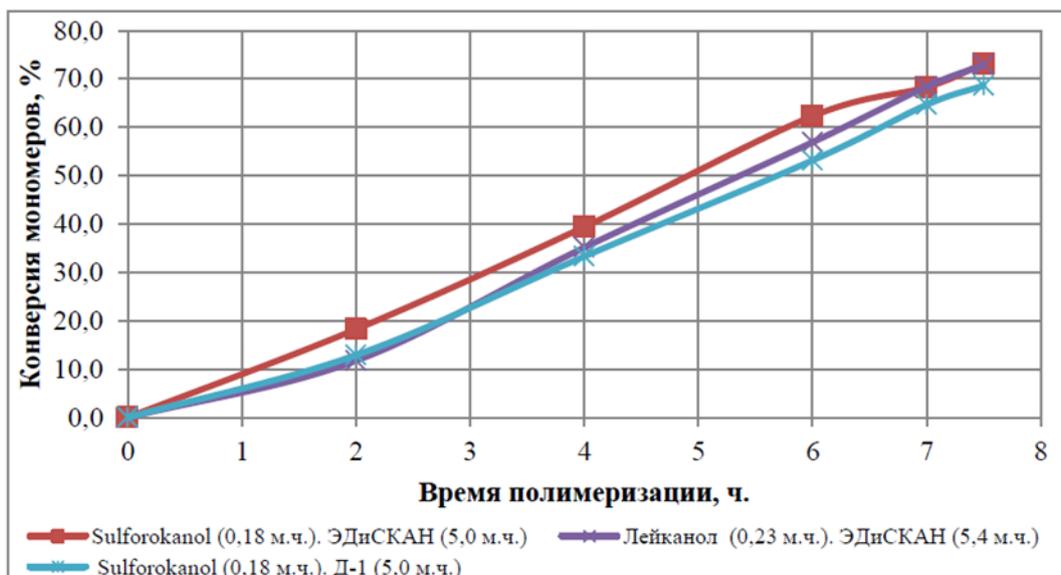


Рисунок 14 – Кинетические кривые процесса сополимеризации бутадиена-1,3 с α-метилстиролом в присутствии АПАВ «Sulforokanol L225/1»

В ходе ОПВ каучука марки БСК-1502 с применением АПАВ «Sulforokanol L225/1» производства РСС Ехol (Польша), CAS № 68891-38-3 (лауретсульфат натрия) показано:

– при замене диспергатора НФ (лейканол) на АПАВ «Sulforokanol L225/1» при приготовлении опытных производственных концентрированных водных фаз (КВФ) были снижены дозировки:

а) эмульгатора «ЭДиСКАН1010-1618» с 5,4 мас.ч. до 5,0 м.ч. на 100 мас.ч. мономеров (на 7 %);

б) диспергатора НФ (лейканол) с 0,23 мас.ч. (по стандартному рецепту) до 0,18 м.ч. на 100 м.ч. мономеров АПАВ Sulforokanol L225/1 (на 22 %);

– в опытный период достигался более высокий уровень конверсии мономеров (76÷86) % при снижении дозировки инициатора (на 7%) относительно контрольного периода (77÷82) %;

– механическая устойчивость латекса по Марону из ап. № 12 полимеризационной батареи № 3 и из гидрозатвора № 69/3 на уровне серийного латекса;

– термомеханическая устойчивость по Марону опытного латекса отличалась от латекса контрольного синтеза, но находилась в пределах референсных значений серийного латекса СКМС-30АРК (по данным ИЛСКП ЦЭТ);

– отсутствие пенообразования на стадии коагуляции в ап. Л-2/6 при расходе «Реагент «ЭПАМ» 1,6 кг/т каучука (снижение дозировки на 30 %). Отмечено небольшое пенообразование на «граблях» в концентраторе ап. Л-5/6;

– снижение содержания в серуме ап. Л-2/6 остаточного «Реагент «ЭПАМ» (до  $2,4 \div 3,0$  мг/дм<sup>3</sup>) в 5 раз и ион-сульфатов ( $450 \div 800$ ) мг/л в 3 раза при флокуляции опытного латекса СКМС-30АРК (АПAB «Sulforokanol L225/1»);

– снижение количества эластомерного продукта в 5 раз;

– показатели качества каучука марки БСК-1502 при использовании АПАВ «Sulforokanol L225/1» соответствовали нормам ТУ 2294-023-48158319-2010.

### **3.2 Расчет материального баланса процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука**

#### **3.2.1 Расчет материального баланса существующей схемы процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука**

Схема потоков полимеризационной батареи показана на рисунке 15.

Данные для расчета материального баланса взяты из технологического регламента и представлены в таблице 9.

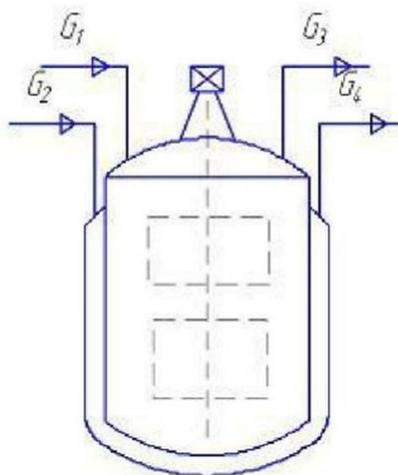


Рисунок 15 – Схема потоков полимеризационной батареи

Материальный баланс процесса эмульсионной полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса:

$$G_1 + G_2 = G_3 + G_4, \quad (1)$$

где  $G_1$  – количество углеводородной шихты;

$G_2$  – количество прямого рассола;

$G_3$  – количество латекса;

$G_4$  – количество обратного рассола.

Таблица 9 – Исходные данные для расчета материального баланса

Производительность	65000 т/ год
Процент полимеризации АМС	45,4%
Процент полимеризации бутадиена	67%
Процент потерь бутадиена	0,8%
Процент потерь АМС	0,8%
Процент связанного бутадиена	77%
Процент связанного АМС	23%
Содержание примесей в товарном каучуке	6,9%
Время капитального ремонта	21 день
Содержание бутиленов (от свежего бутадиена)	1,5%
Содержание примесей в АМС	6%
Состав потоков на полимеризацию:	
Углеводородная шихта	32,5%
Водная фаза	67,5%

Рецепт полимеризации приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Рецепт полимеризации

Наименование	Показатель
Бутадиен-1,3	77%
Альфа-метилстирол	23%
Комплексный эмульгатор ЭДиСКАН	3,0%
Гидроперекись пинана	0,03%
Трилон Б (ЭДТУ кислота)	Не более 0,047%
Диспергатор НФ (лейконол)	0,1%
Сернокислое железо	Не более 0,035%
Ронгалит	0,04%
Третичный додецилмеркаптан (ТДМ)	0,1%
Сода кальцинированная	0,1%
Умягченная вода	200±3
ДЭГА	0,03%

### Расчет

1) Число рабочих дней в году (Р.Д)

$$Р.Д=365 — \text{дни капитального ремонта,} \quad (2)$$

$$Р.Д=365-21=344 \text{ дня}$$

2) Эффективное время работы оборудования.

$$T_{\text{эф}} = Р.Д \cdot 24, \quad (3)$$

$$T_{\text{эф}}=344 \cdot 24=8256 \text{ ч.}$$

3) Часовая производительность по товарному каучуку.

$$G_{\text{к.тов}} = \frac{G_{\text{год}}}{T_{\text{эф}}}, \quad (4)$$

$$G_{\text{к.тов}} = (65000 \cdot 1000)/8256 = 7873,1 \text{ кг/ч .}$$

4) Производительность по каучуку без примесей.

$$G_{\text{к}} = \frac{G_{\text{к.тов}} \cdot (100\% - 6,9\%)}{100\%}, \quad (5)$$

$$G_{\text{к}} = \frac{7873,1 \cdot (100\% - 6,9\%)}{100\%} = 7329,8 \text{ кг/ч},$$

где 6,9% - содержание примесей в каучуке (в виде добавок, стабилизаторов, диспергаторов и т.д.).

5) Количество бутадиена в составе каучука с учетом процента связанного бутадиена.

$$G_{\text{б.связ}} = \frac{G_{\text{к}} \cdot 77\%}{100\%}, \quad (6)$$

$$G_{\text{б.связ}} = \frac{7329,8 \cdot 77\%}{100\%} = 5644,0 \text{ кг/ч}.$$

6) Количество АМС в составе каучука с учетом процента связанного АМС

$$G_{\text{АМС}} = \frac{G_{\text{к}} \cdot 23\%}{100\%}, \quad (7)$$

$$G_{\text{АМС}} = \frac{7329,8 \cdot 23\%}{100\%} = 1685,9 \text{ кг/ч}.$$

Полимеризация бутадиена и альфа-метилстирола идет не полностью и с разной скоростью, поэтому найдем количество мономеров, которые надо подать на полимеризацию.

7) Количество бутадиена с учетом процента полимеризации.

$$G_{\text{Б,о}} = \frac{G_{\text{Б,связ}} \cdot 100\%}{67\%}, \quad (8)$$

$$G_{\text{Б,о}} = \frac{5644,0 \cdot 100\%}{67\%} = 8423,8 \text{ кг/ч}.$$

8) Количество АМС с учетом процента полимеризации.

$$G_{\text{АМС,о}} = \frac{G_{\text{АМС,связ}} \cdot 100\%}{45,4\%}, \quad (9)$$

$$G_{\text{АМС,о}} = \frac{1685,9 \cdot 100\%}{45,4\%} = 3713,3 \text{ кг/ч.}$$

Учет механических потерь бутадиена и АМС.

9) Количество бутадиена с учетом потерь.

$$G_{\text{Б,исх}} = \frac{G_{\text{Б,о}} \cdot 100\%}{(100\% - 0,8\%)}, \quad (10)$$

$$G_{\text{Б,исх}} = \frac{8423,8 \cdot 100\%}{(100\% - 0,8\%)} = 8491,8 \text{ кг/ч.}$$

10) Количество АМС с учетом потерь.

$$G_{\text{АМС,исх}} = \frac{G_{\text{АМС,о}} \cdot 100\%}{(100\% - 0,8\%)}, \quad (11)$$

$$G_{\text{АМС,исх}} = \frac{3713,3 \cdot 100\%}{(100\% - 0,8\%)} = 3743,3 \text{ кг/ч.}$$

11) Количество потерь бутадиена.

$$G_{\text{Б,п}} = G_{\text{Б,исх}} - G_{\text{Б,о}}, \quad (12)$$

$$G_{\text{Б,п}} = 8491,8 - 8423,8 = 68,0 \text{ кг/ч.}$$

12) Количество потерь АМС.

$$G_{\text{АМС,п}} = G_{\text{АМС,исх}} - G_{\text{АМС,о}}, \quad (13)$$

$$G_{\text{АМС,п}} = 3743,3 - 3713,3 = 30,0 \text{ кг/ч.}$$

Часть непрореагировавших мономеров возвращается в реакцию после выделения каучука, в виде рецикла.

13) Количество возвратного бутадиена.

$$G_{\text{Б,возвр}} = G_{\text{Б,исх}} - G_{\text{Б,п}} - G_{\text{Б,связ}}, \quad (14)$$

$$G_{\text{Б,возвр}} = 8491,8 - 68,0 - 5644,0 = 2779,8 \text{ кг/ч.}$$

14) Количество возвратного АМС.

$$G_{\text{АМС,возвр}} = G_{\text{АМС,исх}} - G_{\text{АМС,п}} - G_{\text{АМС,связ}}, \quad (15)$$

$$G_{\text{АМС,возвр}} = 3743,3 - 30,0 - 185,9 = 2027,4 \text{ кг/ч.}$$

На полимеризацию вместе с возвратными компонентами (рецикл) подаются свежие мономеры в виде ректификата с соответствующими примесями.

15) Количество свежего бутадиена.

$$G_{\text{Б,свеж}} = G_{\text{Б,исх}} - G_{\text{Б,возвр}}, \quad (16)$$

$$G_{\text{Б,свеж}} = 8491,2 - 2779,3 = 5711,9 \text{ кг/ч.}$$

16) Количество свежего АМС

$$G_{\text{АМС,свеж}} = G_{\text{АМС,исх}} - G_{\text{АМС,возвр}}, \quad (17)$$

$$G_{\text{АМС,свеж}} = 3743,1 - 2027,2 = 1715,9 \text{ кг/ч.}$$

17) Примеси бутиленов со свежим бутадиеном. Содержание бутиленов 1,5%.

$$G_{\text{Б-лен}} = \frac{G_{\text{Б,свеж}} \cdot 1,5\%}{98,5\%}, \quad (18)$$

$$G_{\text{Б-лен}} = \frac{5711,9 \cdot 1,5\%}{98,5\%} = 87,0 \text{ кг/ч.}$$

18) Примеси в свежем АМС. Содержание примесей 5%.

$$G_{\text{Прим АМС}} = \frac{G_{\text{АМС,свеж}} \cdot 5\%}{95\%}, \quad (19)$$

$$G_{\text{Прим АМС}} = \frac{1715,9 \cdot 5\%}{95\%} = 90,3 \text{ кг/ч.}$$

19) Количество углеводородной шихты (УВШ).

$$G_{\text{УВШ}} = G_{\text{Б,свеж}} + G_{\text{Б-лен}} + G_{\text{Б,возвр}} + G_{\text{АМС,свеж}} + G_{\text{Прим АМС}} + G_{\text{АМС,возвр}}, \quad (20)$$

$$G_{\text{УВШ}} = 5711,9 + 87,0 + 2779,3 + 1715,9 + 90,3 + 2027,2 = 12411,6 \text{ кг/ч.}$$

20) Количество водной фазы (В.Ф) с компонентами (прямой рассол), с учетом состава компонентов на полимеризацию.

$$G_{\text{В.Ф}} = \frac{G_{\text{УВШ}} \cdot 67,5\%}{32,5\%}, \quad (21)$$

$$G_{\text{В.Ф}} = \frac{12411,6 \cdot 67,5\%}{32,5\%} = 25777,8 \text{ кг/ч.}$$

Водная фаза имеет сложный многокомпонентный состав.

21) Расчет количества каждого компонента с учетом их содержания общая формула 20.

$$G_j = \frac{G_{\text{В.Ф}} \cdot W_j\%}{100\%}. \quad (22)$$

Эмульгатор ЭДиСКАН (3,0%масс.).

$$G_{\text{эм}} = \frac{25777,8 \cdot 3\%}{100\%} = 773,3 \text{ кг/ч.}$$

Железо-трилоновый комплекс (0,02%масс.).

$$G_{\text{ЖТК}} = \frac{25777,8 \cdot 0,02\%}{100\%} = 5,2 \text{ кг/ч.}$$

Диспергатор НФ (лейканол) (0,1%масс).

$$G_{\text{лейканол}} = \frac{25777,8 \cdot 0,1\%}{100\%} = 25,8 \text{ кг/ч.}$$

Сода кальцинированная (0,1%масс).

$$G_{\text{лейканол}} = \frac{25777,8 \cdot 0,1\%}{100\%} = 25,8 \text{ кг/ч.}$$

Ронгалит (0,04%).

$$G_{\text{ронг}} = \frac{25777,8 \cdot 0,04\%}{100\%} = 10,3 \text{ кг/ч.}$$

Регулятор ТДМ (0,1%масс).

$$G_{\text{ТДМ}} = \frac{25777,8 \cdot 0,1\%}{100\%} = 25,8 \text{ кг/ч.}$$

Гидроперекись пинана (0,03%масс).

$$G_{\text{пин}} = \frac{25777,8 \cdot 0,03\%}{100\%} = 7,7 \text{ кг/ч.}$$

ДЭГА (стоппер) (0,03% масс).

$$G_{\text{ДЭГА}} = \frac{25777,8 \cdot 0,03\%}{100\%} = 7,7 \text{ кг/ч.}$$

Вода умягченная (96,5% масс).

$$G_{\text{вода}} = \frac{25777,8 \cdot 96,5\%}{100\%} = 24896,2 \text{ кг/ч.}$$

22) Находим примеси (добавки), которые остались в товарном каучуке кроме бутадиена и альфа-метилстирола.

$$G_{\text{прим.К}} = G_{\text{К.Т}} - G_{\text{К}}, \quad (23)$$

$$G_{\text{прим.К}} = 7873,1 - 7329,8 = 543,3.$$

23) На величину примесей (добавок) происходит уменьшение массы водной фазы в продуктах реакции (обратный рассол).

$$G_{\text{В.Ф.обр}} = G_{\text{В.Ф.пр}} - G_{\text{прим.К}}, \quad (24)$$

$$G_{\text{В.Ф.обр}} = 25777,8 - 543,3 = 25234,5 \text{ кг/ч.}$$

Сводные данные материального баланса представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Сводные данные расчета материального баланса

Приход			Расход		
Наименование потока	Кг/ч	%	Наименование потока	Кг/ч	%
Углеродородная шихта	12411,6	32,5	Латекс	12856,9	93,7
Включая:			Включая:		
Бутадиен свежий	5711,9		Каучук товарный	7873,1	
Бутилены	87,0		Бутадиен возвратный	2779,3	
Бутадиен возврат	2779,3		АМС возвратный	2027,2	
АМС свежий	1715,9		Бутилены	87,0	
Примеси в АМС	90,3		Примеси АМС	90,3	
			Потери Бутадиена и АМС		0,2
Водная фаза (прямой рассол)	25777,8	67,5	Водная фаза (оборотный рассол)	25234,5	66,1
Итого	38189,4	100	Итого	38189,4	100

### 3.2.2 Расчет материального баланса оптимизированного процесса эмульсионной полимеризации

Расчет углеводородной шихты не меняется, меняется состав и соотношение компонентов в водной фазе.

Проверка соотношения углеводородной шихты и водной фазы в материальном балансе существующем технологическом процессе эмульсионной полимеризации и рецепта полимеризации в оптимизированном процессе.

Существующий технологические процесс эмульсионной полимеризации:

- Углеводородная шихта – 12411,6 кг/ч;
- Водная фаза с компонентами – 25777,8 кг/ч;
- Итого – 38189,4 кг/ч.

Рассчитаем соотношение в процентах:

$$\%_{\text{УВШ}} = \frac{G_{\text{УВШ}}}{G_{\text{итог}}} \cdot 100\%, \quad (25)$$

$$\%_{\text{УВШ}} = \frac{12411,6}{38189,4} \cdot 100\% = 32,5\%,$$

$$\%_{\text{В.ф}} = 100\% - \%_{\text{УВШ}}, \quad (26)$$

$$\%_{\text{В.ф}} = 100\% - 32,5\% = 67,5\%.$$

Рецепт полимеризации с заменой диспергатора НФ (лейканол) на анионное поверхностно-активное вещество лауреатсульфат натрия марки «Sulforokanol 225 L» показан в таблице 12.

Таблица 12 – Рецепт полимеризации

Наименование	Показатель
1	2
Бугадиен-1,3	75%
Альфа-метилстирол	25%
Комплексный эмульгатор ЭДиСКАН	5,6%

Продолжение таблицы 12

1	2
Гидроперекись пинана	0,8%
Трилон Б (ЭДТУ кислота)	0,047%
Лауреатсульфат натрия «Sulforokanol 225 L»	0,07%
Сернокислое железо	0,035%
Ронгалит	0,1%
Третичный додецилмеркаптан (ТДМ)	0,025%
Сода кальцинированная	0,2%
Умягченная вода	200±3
ДЭГА	0,05%

Всего водная фаза с компонентами (без учета ДЭГА) – 207,1%

Итого: 100% +207,1%=307,1%

Рассчитываем соотношение в процентах:

$$\%_{\text{увш}} = \frac{100\%}{\%_{\text{итог}}} \cdot 100\% = \frac{100\%}{307,1\%} \cdot 100\% = 32,56\%$$

$$\%_{\text{в.ф}} = 100\% - \%_{\text{увш}} = 100\% - 32,65\% = 67,44\%$$

Таким образом, соотношение углеводородной шихты и водной фазы с компонентами в существующем технологическом процессе и оптимизированном технологическом процессе не изменяется, изменяется состав водной фазы.

Необходимо рассчитать содержание ДЭГА в рецептуре оптимизированного процесса. Возьмем значение в расходной части материального баланса существующего технологического процесса в кг/ч позицию «каучук с примесями» - 7873,1 кг/ч.

Следует рассчитать необходимое количество ДЭГА с учетом рецептуры оптимизированного технологического процесса:

$$G_{\text{ДЭГА}} = \frac{G_{\text{к}} \cdot 0,04\%}{100\%} = 3,149 \text{ кг/ч} \quad (27)$$

Учитывая известное количество водной фазы, найдем содержание ДЭГА в процентах в рецептуре оптимизированного технологического процесса: 207,1% - сумма компонентов водной фазы без учета ДЭГА, т.е. можно составить пропорцию, учитывая расход водной фазы в приходной части материального баланса существующего технологического процесса 25777,8 кг/ч.

$$\frac{207,10\%}{(25777,8 - 3,149) \text{ кг/ч}} = \frac{X}{3,149 \text{ кг/ч}} \quad (28)$$

Решая уравнение, получим  $x=0,0253\%=0,025\%$

Таким образом, в рецептуре оптимизированного технологического процесса меняем способ выражения содержания ДЭГА с 0,04% от массы каучука на 0,025% от рецептуры.

Рецепт полимеризации приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Рецепт полимеризации

Наименование	Показатель
Бутадиен-1,3	75%
Альфа-метилстирол	25%
Комплексный эмульгатор ЭДиСКАН	5,6%
Гидроперекись пинана	0,8%
Трилон Б (ЭДГУ кислота)	0,047%
Лауреатсульфат натрия «Sulforokanol 225 L»	0,07%
Сернокислое железо	0,035%
Ронгалит	0,1%
Третичный додецилмеркаптан (ТДМ)	0,025%
Сода кальцинированная	0,2%
Умягченная вода	200±3
ДЭГА	0,05%

Для удобства расчета пересчитаем состав водной фазы в % от водной фазы, а не от рецептуры.

Итог водная фаза: 207,125% с учетом ДЭГА 0,025%.

Принимаем 207,125% за 100% и рассчитываем содержание компонентов водной фазы в приходе: 5,6.

$$\begin{aligned}\%_{\text{ЭМ}} &= \frac{5,6\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 2,7\%, \\ \%_{\text{ГП}} &= \frac{0,8\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,39\%, \\ \%_{\text{ТрБ}} &= \frac{0,047\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,02\%, \\ \%_{\text{ЛС}} &= \frac{0,07\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,03\%, \\ \%_{\text{Жел}} &= \frac{0,035\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,02\%, \\ \%_{\text{Ронг}} &= \frac{0,1\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,05\%, \\ \%_{\text{ТДМ}} &= \frac{0,25\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,12\%, \\ \%_{\text{Сода}} &= \frac{0,2\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,1\%, \\ \%_{\text{Вода}} &= \frac{200\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 96,56\%, \\ \%_{\text{ДЭГА}} &= \frac{5,6\%}{207,125\%} \cdot 100\% = 0,01\%.\end{aligned}$$

Необходимо составить таблицу приходной части водной фазы в кг/ч по компонентам

С учетом расхода водной фазы 25777,8 кг/ рассчитаем расход всех компонентов по формуле.

$$G_j = \frac{G_{\text{В.Ф}} \cdot W_j\%}{100\%}, \quad (29)$$

1) Эмульгатор ЭДиСКАН (2,7 % масс.).

$$G_{\text{ЭМ}} = \frac{25777,8 \cdot 2,7\%}{100\%} = 696 \text{ кг/ч.}$$

2) Железо-трилоновый комплекс (0,02% масс.).

$$G_{\text{ЖТК}} = \frac{25777,8 \cdot 0,02\%}{100\%} = 5,2 \text{ кг/ч.}$$

3) Лауреатсульфат «Sulfororanol 225L» (0,03% масс.).

$$G_{\text{ЛС}} = \frac{25777,8 \cdot 0,03\%}{100\%} = 7,7 \text{ кг/ч.}$$

4) Сода кальцинированная (0,1% масс.).

$$G_{\text{Сода}} = \frac{25777,8 \cdot 0,1\%}{100\%} = 25,8 \text{ кг/ч.}$$

5) Ронгалит (0,05% масс.).

$$G_{\text{Ронг}} = \frac{25777,8 \cdot 0,05\%}{100\%} = 12,9 \text{ кг/ч.}$$

6) Регулятор ТДМ (0,12% масс.).

$$G_{\text{ТДМ}} = \frac{25777,8 \cdot 0,12\%}{100\%} = 30,9 \text{ кг/ч.}$$

7) Гидроперекись пинана (0,39% масс.).

$$G_{\text{пин}} = \frac{25777,8 \cdot 0,39\%}{100\%} = 100,5 \text{ кг/ч.}$$

8) ДЭГА (стоппер)(0,01% масс.).

$$G_{\text{ДЭГА}} = \frac{25777,8 \cdot 0,01\%}{100\%} = 2,6 \text{ кг/ч.}$$

9) Вода умягченная (96,56% масс.).

$$G_{\text{вода}} = \frac{25777,8 \cdot 96,56\%}{100\%} = 24891 \text{ кг/ч.}$$

Сводные данные компонентов водной фазы показаны в таблице 14.

Таблица 14 – Сводные данные компонентов водной фазы

Компонент	% масс.	кг/ч
Эмульгатор ЭДиСКАН	2,7	696
Лауреатсульфат «Sulfororanol 225L»	0,03	7,7
Сода кальцинированная	0,1	25,8
Ронгалит	0,05	12,9
Трилон Б	0,02	5,2
Сернокислое железо	0,02	5,2
Гидроперекись изопропилбензола	0,39	100,5
Третичный додецилмеркаптан	0,12	30,9
Вода умягченная	96,56	24891
ДЭГА	0,01	2,6
Итого:	100	25777,8

Следовательно, расчет материального баланса показал, что цифры при расчете оптимизированного процесса в нём не изменились по отношению к базовому варианту, так как меняется лишь количественный состав компонентов водной фазы. Но меняется значительно, поэтому здесь мы наблюдаем экономию сырьевых ресурсов.

## Заключение

В работе рассмотрены физико-химические основы процесса производства бутадиен-альфа-метилстирольного каучука. Также проведен литературный обзор по теме исследования, изучены статьи и дано описание и требования к марке каучука БСК-1502. Проведен анализ научно-технической литературы как отечественных, так и зарубежных источников по производству бутадиен-стирольных каучуков на предприятиях химической промышленности, на основе которого определена и обоснована проблема необходимости замены лейканола на биологически разлагаемый диспергатор.

Проведена оценка возможности повышения эффективности использования сырьевых ресурсов в существующем процессе полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса при производстве каучука за счет применения в качестве диспергатора АПАВ «Sulforokanol L225/1» вместо НФ (лейканол). Выявлено, что при приготовлении опытных производственных концентрированных водных фаз (КВФ) были снижены дозировки АПАВ «Sulforokanol L225/1».

В процессе приготовления опытных КВФ отклонений параметров от контрольного уровня не выявлено. Отмечено, что в опытный период достигался более высокий уровень конверсии мономеров (76÷86) % при снижении дозировки инициатора на 7 % относительно контрольного периода (77÷82)%. Увеличилось значение термомеханической устойчивости опытного латекса от контрольного синтеза, что положительно влияет на качество латекса на стадии коагуляции латекса СКМС-30АРК был снижен расход «Реагент «ЭПАМ» с 2,3 кг/т каучука до 1,9 кг/т каучука, что привело к снижению пенообразования, а при снижении расхода до 1,6 кг/т пена вовсе исчезла.

На стадии выделения каучука при достижении оптимума флокуляции латекса СКМС-30АРК (АПАВ «Sulforokanol L225/1») отмечено снижение

содержания в серуме остаточного «Реагент «ЭПАМ» (до  $2,4 \div 3,0$  мг/дм<sup>3</sup>) в 5 раз и ион-сульфатов ( $450 \div 800$ ) мг/л – в 3 раза.

Снижение в течение опытного периода суммарного количества сульфат-ионов в серуме и остаточного «Реагент «ЭПАМ» обусловлено:

- меньшим содержанием сульфо-групп в составе лауретсульфата натрия (0,06%) против серийного диспергатора НФ (0,19%);
- пониженным расходом лауретсульфата натрия;
- связыванием АПАВ «Sulforokanol L225/1» с флокулянтом «Реагент «ЭПАМ» в ионный комплекс, который остается в крошке каучука.

В работе проведен расчет материального баланса до и после оптимизации технологического процесса полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола для получения латекса с заменой диспергатора НФ (лейканол) на анионное поверхностно-активное вещество лауреатсульфат натрия марки «Sulforokanol 225L» при производстве каучука марки БСК-1502, который определил уменьшение количественного состава водной фазы.

## Список используемой литературы

1. Аверко-Антонович Л. А, Давлетбаева И. Д, Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука / КолосС, 2011. 357с.
2. Аверко-Антонович И. Ю. Синтетические латексы. Химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применение. М : Альфа. 2005. 679с.
3. Аверко-Антонович Л. А. Смеси натурального каучука с техническим углеродом, полученные непрерывным смешением в жидкой фазе / зарубежная информация, перевод // Производство и использование эластомеров. М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2004. №4. С. 27-33.
4. Агаянц И. М. Пять столетий каучука и резины / И. М. Агаянц. М. : Модерн-А. 2002. 432 с.
5. Аксенов В. И. и др. Технология получения мономеров и синтетических каучуков. Волгоград : ИУНЛ, ВолгГТУ, 2013. 516 с.
6. Андреев Р. А. Получение саженатолненных каучуков и резин с использованием отходов производств эластомеров: автореф. Дис. канд. техн. Наук: 05.17.06 / Андреев Роман Александрович. Воронеж: Воронеж, гос. технол. акад. 2005. С. 19.
7. Балакирев В. С., Дворецкий С. И., Аниськина Н. Н., Акишин В. Н. Математическое моделирование технологических процессов // Издательский дом Н. П. Пастухова. Ярославль. 2018. 325 с.
8. Гришин Б. С. Инновационные технологии производства усиленных эластомерных композитов // Каучук и резина. 2016. 523с.
9. Гусев Ю. К., Папков В. Н. Каучуки эмульсионной полимеризации. Состояние производства в Российской Федерации и научно-исследовательские работы Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» // Каучук и резина. 2009. № 2. С. 2-9.

10. Инструкция по обслуживанию полимеризационной батареи ТИ-Е-1-11-18.
11. Инструкция по приготовлению растворов активирующей группы установки Е-1. ТИ-Е-1-03-17.
12. Инструкция по эксплуатации автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП) в установке Е-1 ТИ-Е-1-02-15.
13. Исакова Н. А, Белова Г. А, Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Химия. 2008. 240с.
14. Крючкова Н. В, Юдин Е. В, Степанова Н. В, Барсукова Н. В. Процесс производства синтетического бутадиен-метилстирольного каучука / Н. В. Крючкова, 2019. 359 с.
15. Панков В. Н, Ривин Э. М, Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и Свойства. Воронеж : ВГУИТ, 2015. 314с.
16. Патент №2087486 РФ. Способ суспензионной полимеризации стирола // Островская А. И., Силкин С. П., Янковский Н. А. и др. (РФ).
17. Патент №2092496 РФ. Способ получения полистирольного латекса // Чечик О. С., Васильев В. К., Кузнецов В. Л. и др. (РФ).
18. Патент №2179173 РФ. Способ получения каучуков // Конюшенко В. Д., Гусев А. В., Привалов В. А. и др. (РФ).
19. Постоянный технологический регламент ТР-Е-2-27-19 выделение бутадиен-метилстирольного каучука.
20. Fernandez A.M., Held U.b, Willing A.b, Breuer W.H.b. Email Author View Correspondence (jump link). New green surfactants for emulsion polymerization (2005). bCognis Deutschland GmbH and Co. KG, Duesseldorf, Germany.
21. Kwon S., Lee K., Kim H., Lee Y.-W., Bae W. Synthesis of biocompatible and biodegradable polymer particles in supercritical carbon dioxide (2008) Colloid and Polymer Science, 286 (10), pp. 1181-1191.