

номеров к активным центрам роста полимерной цепи за счет повышения вязкости эмульсионной системы и исчерпанию более активных мономеров (акрилонитрила, бутадиена).

С целью предотвращения замедления полимеризации и достижения более глубокой степени конверсии при частичном замещении бутадиена винилиденхлоридом целесообразно повышение температуры, дробное введение более активных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголепова О. В. Выбор методов оценки свойств латексов при изготовлении медицинских перчаток / О. В. Боголепова, В. А. Седых, Е. А. Гринфельд // Технология органических веществ: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). – Минск: БГТУ, 2022. – С. 191–193.

2. Боголепова О. В. Синтез латексов для изготовления мажущих медицинских изделий / О. В. Боголепова, С. С. Черненко // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: сборник материалов Всероссийской молодежной конференции. – Саратов: СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2022. – С. 24–27.

3. Гринфельд Е. А. Разработка технологии производства пленкообразующих синтетических и искусственных латексов / Е. А. Гринфельд, О. В. Боголепова, А. П. Один // Каучук и резина. – 2023. – Т. 82, № 5. – С. 236–240.

УДК 678.746.222

Е. Д. Хлабыстов, науч. сотр.; А. И. Семеняченко, науч. сотр.;
Е. С. Пичугина, науч. сотр.; Е. И. Антман, ст. науч. сотр.;
Е. Л. Полухин, вед. науч. сотр., канд. хим. наук
(Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК», г. Воронеж, Российская федерация);
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛКОГОЛЯТОВ

Одним из наиболее распространённых полимерных материалов является полистирол, применяемый в различных областях промышленности: от детских игрушек до авиастроения и медицины. В 2022 году российскими предприятиями было выпущено 578990 т полимеров стирола в первичных формах, что на 7,5% выше по сравнению с результатами 2021 года.

Синтез полистирола может осуществляться несколькими спосо-

бами, среди которых широкое применение получили эмульсионный, суспензионный и блочный [1]. Все эти методы осуществляются посредством радикального механизма, однако стирол способен вступать в реакцию ионной полимеризации. Наиболее интересен способ получения с использованием в качестве инициатора металлоорганических соединений, чаще всего *n*-бутиллития (LiBu). Хотя в промышленности значение анионной полимеризации стирола не столь велико, как радикальной, отметим три аспекта, имеющих важное значение:

1. В результате процесса анионной полимеризации образуется полистирол с узким молекулярно-массовым распределением. Эти полимеры используются для калибровки различных приборов, в исследованиях реологических и механических свойств;

2. Методом анионной полимеризации получают изотактическую структуру полистирола;

3. Этим методом получают регулярные блок-сополимеры стирола, имеющие важное техническое значение [2].

Со второй половины прошлого столетия активно изучаются и разрабатываются технологии синтеза с участием алкиллитиевых инициаторов и затем комбинированных каталитических систем, включающих сочетание алкильных соединений щелочного и/или щелочноземельного металла с алкоксидами щелочных металлов и/или электронно-донорных соединений аминного, эфирного типа и др. [3, 4].

Данная работа посвящена исследованию влияния смешанных алколюлятов щелочных и щелочноземельных металлов (K, Na, Ca) на процесс анионной полимеризации стирола в алифатическом растворителе под действием *n*-бутиллития. В качестве алколюлята применялся модификатор М-5К (Mod), производимый в Воронежском филиале ФГБУ НИИСК, и в данный момент, применяемый в производстве растворных синтетических каучуков. Модификатор представляет собой смешанные лапроматы-этилкарбитолаты калия, содержащие натрий и кальций.

Сырье для проведения экспериментов проходило тщательную подготовку и очистку путём дистилляции и осушки свежепрокаленной окисью алюминия для удаления следов влаги. Полимеризацию проводили в колбе объёмом 500 см³, оснащённой термометром и опуском с краном, в инертной среде осушенного азота. Перемешивание реакционной среды осуществлялось с помощью магнитной мешалки. В состав шихты входили смешанный растворитель, состоящий из 75% масс. циклогексана и 25% масс. нефраса, стирол и тетрагидрофуран (ТГФ). Концентрацию шихты выдерживали – 10% масс. Компоненты в колбу вводили в следующем порядке: шихта, модификатор и *n*-бутиллитий. Модификатор и инициатор подавали из сосудов Шленка в токе осушенного азота.

Введение инициатора осуществляли при температуре 25°C. Достоверность результатов обеспечивали путем проведения параллельных опытов. Фиксацию температуры осуществляли каждую минуту, отбор проб – каждые пять минут. На рисунке 1 представлены графики кинетик роста температур в ходе эксперимента, характеризующие синтез полистирола, в присутствии модификатора в соотношении 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 1,0 к подаваемому LiBu в пересчете на литий. Контрольный опыт проводили без модификатора в присутствии ТГФ (мольное соотношение 1:1 к бутиллитию).

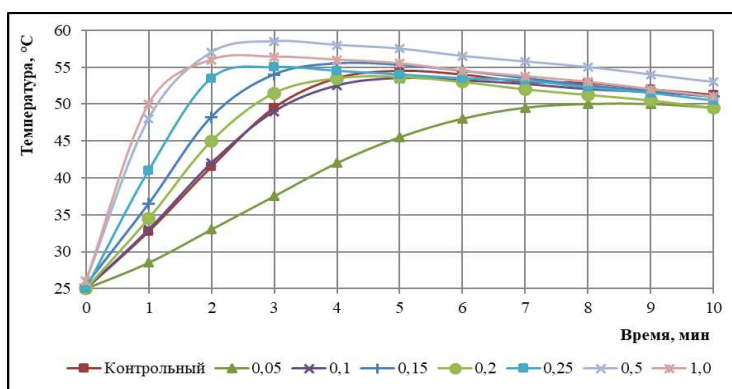


Рисунок 1 – Влияние отношения Mod : LiBu на кинетику синтеза полистирола

В процессе полимеризации наблюдали выпадение полистирола из раствора, особенно активно проходившее при соотношении модификатора менее 0,1 к LiBu. Обычно такое явление наблюдалось при снижении температуры полимеризата ниже 35°C. Это явление говорит о низкой растворимости активных макромолекул в выбранной смеси растворителей, что вероятно возникает в результате ассоциации множества противоионов вокруг донорных групп модификатора в условиях его недостатка.

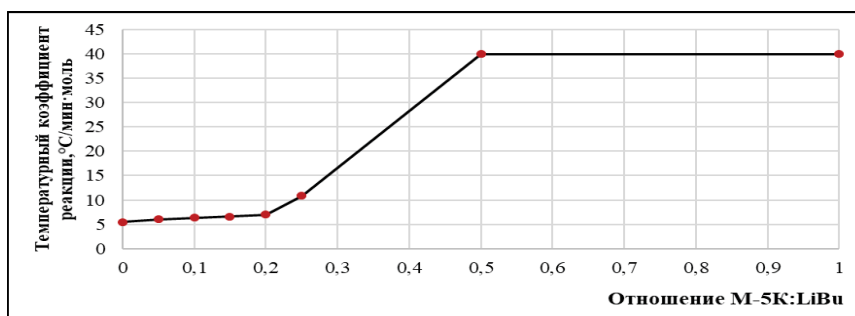


Рисунок 2 – Зависимость температурного коэффициента полимеризации стирола от отношения Mod : LiBu с учётом концентрации АЦ

Для получения более информативной картины провели преобразование данных кинетик (рисунок 2). За показатели температурного коэффициента брали тангенс угла наклона кривых рисунка 1 на

начальной стадии процесса. В данном случае (рисунок 2) учитывалась концентрация активных центров (АЦ), рассчитанная исходя из полученной молекулярной массы полистирола.

На графике прослеживается незначительное увеличение температурного коэффициента полимеризации при отношении модификатора вплоть до 0,25 моль к 1 моль АЦ. При дальнейшем увеличении отношения Mod : LiBu наблюдался его резкий рост. Введение более 0,5 моль модификатора уже не оказывало влияния на кинетику роста температурного коэффициента полимеризации.

Исследование полидисперсности получаемого полистирола осуществляли методом гелепроникающей хроматографии. На основании данных, представленных на рисунке 3, установлено, что оптимальным отношением модификатора является 0,15 моль на 1 моль н-бутиллития.

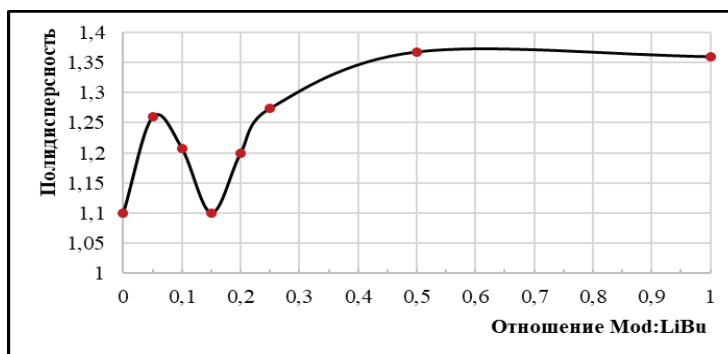


Рисунок 3 – Зависимость полидисперсности полистирола от отношения Mod : LiBu

Полученный полистирол сохраняет свою активность в течение длительного времени и может быть использован для получения блок-сополимеров. При этом модификатор будет оказывать влияние и на эластомерный блок, давая возможность регулировать его микроструктуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Е. И., Коптенармузов В. Б. Основы технологии полистирольных пластиков. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 275 с.
2. Маркин А. Я. Полистирол. Физико-механические основы получения и переработки. – Москва, 1975. – 288 с.
3. Арест-Якубович А. А. Анионная полимеризация углеводородных мономеров под действием новых инициаторов на основе щелочноземельных и щелочных металлов: Дис. докт. хим. наук. Москва, 1981. – 231 с.
4. Аксёнов В. И. О влиянии природы компонентов анионных каталитических систем на синтез, свойства различных эластомеров и возможности проведения химической модификации // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2018. – № 3. – С. 3–15.