

О. В. Боголепова, асп.;
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
Е. А. Гринфельд, зав. лабораторией, канд. хим. наук
(Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК», г. Воронеж, Российская федерация)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

В настоящее время латексы занимают одно из ведущих мест среди полимерных материалов по широте их применения в различных отраслях Российской промышленности. На основе латексов выпускают высотные радиозондовые оболочки, эластичные резиновые нити, изделия медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Важное экономическое и социальное значение имеет производство из латексов средств индивидуальной защиты, большую часть которых составляют защитные перчатки и рукавицы.

Одной из важнейших задач, стоящих перед отечественной промышленностью, является выпуск хлорсодержащих латексов, качество которых соответствовало бы мировым стандартам. В условиях существующей сырьевой базы страны актуально получение новых сополимеров винилиденхлорида – хлорсодержащего мономера, имеющего в своем составе 73% хлора [1–3]. В связи с вышеизложенным, целью работы являлось изучение кинетических закономерностей синтеза сополимеров винилиденхлорида с другими мономерами винилового и диенового рядов.

Для получения латекса, полимер которого будет обладать высоким сопротивлением разрыву, огнестойкостью, бензостойкостью, теплостойкостью, стойкостью к действию кислорода, выбраны мономеры, содержащего в своем составе атомы хлора, карбоксильные и нитрильные группы: бутадиен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), нитрил акриловой кислоты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$), метакриловая кислота ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) и винилиденхлорид ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$).

Иницированную радикальную периодическую сополимеризацию проводили в кислой среде в присутствии окислительно-восстановительной системы до конверсии мономеров 50–55% в 1-м и до 95–99% во 2-м периоде. Синтез сополимеров осуществляли в полимеризаторах объемом 20 и 60 л оборудованных приспособлениями варьирования скорости движения мешалки, охлаждения и нагрева реакционной смеси.

В полимеризаторы последовательно вводили водную фазу, со всеми водорастворимыми компонентами, затем мономерную шихту,

состоящую из акрилонитрила (НАК), метакриловой кислоты (МАК), бутадиена и, в случае четверного сополимера, винилиденхлорида. Регулирование молекулярной массы осуществляли дробной подачей трет-додecilмеркаптана (ТДМ). Температуру начала реакции выдерживали в пределах 15–30°C. Степень сополимеризации мономеров определяли гравиметрическим методом. Удаление непрореагировавших мономеров проводили отгонкой острым водяным паром.

Приведены результаты синтеза четверного сополимера (БНВК) в сравнении с синтезом тройного сополимера без винилиденхлорида (БНК). Данные латексы имели высокую механическую стабильность, маловязки при относительно высокой концентрации сухого вещества (таблица 1).

Таблица 1 – Коллоидно-химические и технологические свойства латексов

Показатели	БНК	БНВК
<i>латекс</i>		
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	46,5	41,9
Поверхностное натяжение, мН/м	41,2	39,1
pH	7,4	7,8
Диаметр частиц, нм	106,2	106,4
<i>полимер латекс</i>		
Эластичность сырого геля, %	1600	1600
Жесткость по Дефо, Н	1850	1650
Вязкость по Муни, МБ (1+4) 100 °С, усл. ед.	100	64

На рисунках 1–3 приведены кривые кинетики роста степени превращения мономеров (p , %). Линеаризация кинетических кривых по периодам – до (50–55% степени превращения мономеров) и после подачи второй порции ТДМ позволила установить коэффициенты уравнений регрессии (таблица 2) в начальной и завершающей стадии полимеризации.

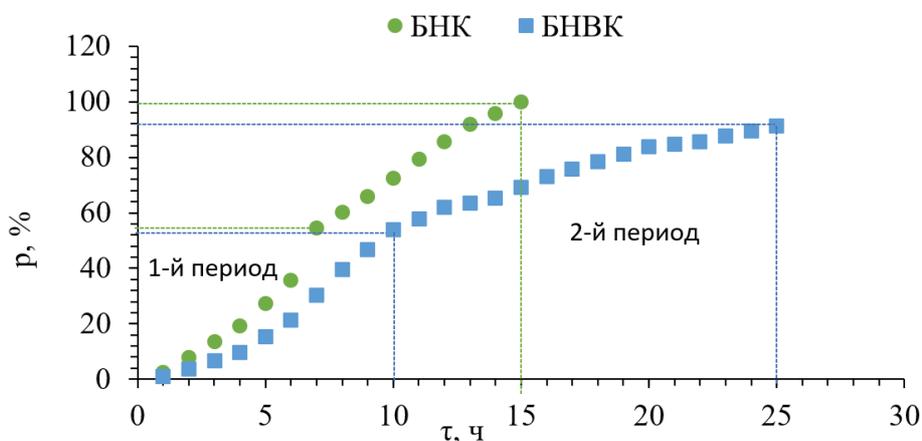


Рисунок 1 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК

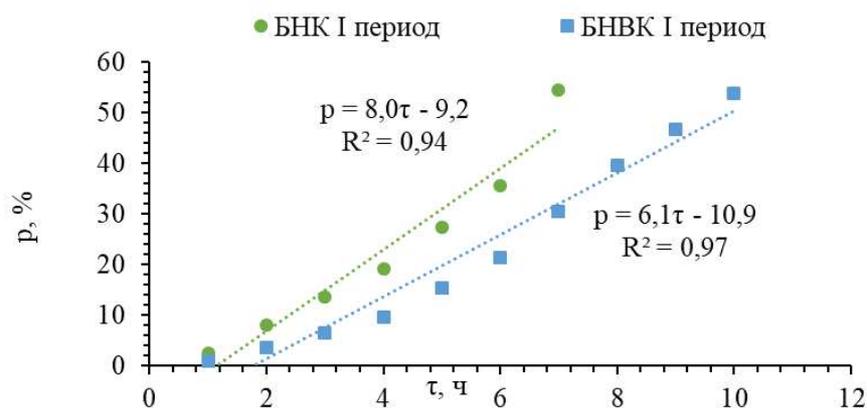


Рисунок 2 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК в I периоде процесса

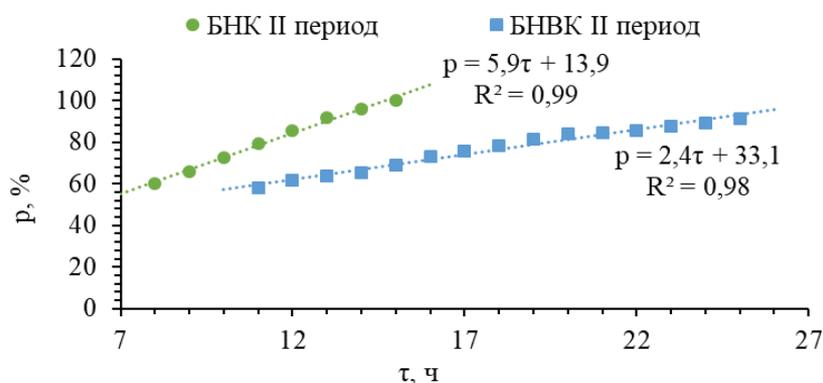


Рисунок 3 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК во II периоде процесса

Таблица 2 – Влияние присутствия винилиденхлорида на коэффициент скорости (a_i) и уровня (b_i) изменения конверсии сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК

Латекс	Коэффициенты уравнений регрессии $p = a_i\tau + b_i$			
	1-й период (до $p = 50-55\%$) ($R^2 \approx 0,94-0,97$)		2-й период (p от $50 \pm 5\%$ до $95-99\%$) ($R^2 \approx 0,98-0,99$)	
	$a_1, \text{ч}^{-1}$	$b_1, \%$	$a_2, \text{ч}^{-1}$	$b_2, \%$
БНК	8,01	-9,2	5,9	13,9
БНКВ	6,13	-10,9	2,4	33,1

Установлено, что частичное замещение бутадиена 4-м мономером – винилиденхлоридом снижает скорость процесса сополимеризации при постоянной концентрации инициатора 1-м периоде с 8,0 до 6,1 ч⁻¹, а 2-м периоде с 5,9 до 2,4 ч⁻¹ и увеличивает время завершения полимеризации почти в 2 раза.

Показано, что скорость сополимеризации НАК, МАК и бутадиена при частичном замещении последнего винилиденхлоридом значительно падает и во 2-м периоде в результате снижения диффузии мо-

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 мажорских 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-