

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКАРБОКСИЛИРОВАННЫХ ЛАТЕКСОВ

БОГОЛЕПОВА О.В., ГРИНФЕЛЬД Е.А.

Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», 394014, г. Воронеж, Россия

Исследование посвящено разработке новых водных дисперсий на основе сополимеров винилиденхлорида (ВДХ), которые могут стать альтернативой импортируемому полихлоропреновым латексам. Описывается процесс получения хлорсодержащих латексов методом эмульсионной затравочной сополимеризации ВДХ с другими мономерами, что позволяет создавать материалы с различными свойствами. Особое внимание уделяется исследованию свойств винилиденхлоридсодержащего латекса, используемого в качестве затравочного для дальнейших стадий синтеза. Представлены результаты анализа состава сополимеров в зависимости от конверсии мономеров, а также данные об изменении коллоидных характеристик латексов при различной степени нейтрализации карбоксильных групп. В присутствии частиц затравочного латекса получены бутадиен-нитрильные и изопрен-нитрильные винилиденхлоридсодержащие гетерополимерные латексы. Полученные результаты показывают перспективность предложенного подхода для создания отечественных материалов, способных конкурировать с зарубежными аналогами.

Ключевые слова: водные дисперсии, винилиденхлорид, эмульсионная сополимеризация, гетерополимерные латексы, карбоксилсодержащие латексы, коллоидная устойчивость, нейтрализация карбоксильных групп.

Для цитирования: Боголепова О.В., Гринфельд Е.А. Синтез и свойства хлорсодержащих высококарбоксилированных латексов // Промышленное производство и использование эластомеров, 2025, № 1, С. 17-21. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-17-21.

Поступила в редакцию 05.02.25.

Принята в печать 29.03.25.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLORINATED HIGH-CARBOXYLATED LATEXES

BOGOLEPOVA O.V., GRINFELD E.A.

Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute
for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia

Abstract. The research is devoted to the development of new aqueous dispersions based on vinylidene chloride copolymers (VDC), which can become an alternative to imported polychloroprene latexes. The process of preparation of chlorinated latexes by emulsion inoculum copolymerization of VDX with other monomers is described, which allows to create materials with different properties. Special attention is paid to the study of properties of vinylidene chloride-containing latex used as an inoculum for further synthesis stages. The results of analysis of copolymer composition depending on monomer conversion and data on changes in colloidal characteristics of latexes at different degree of neutralization of carboxyl groups are presented. Butadiene-nitrile and isoprene-nitrile vinylidene chloride-containing heteropolymer latexes were prepared in the presence of inoculum latex particles. The results obtained show that the proposed approach is promising for the creation of domestic materials capable of competing with foreign analogs.

Key words: aqueous dispersions, vinylidene chloride, emulsion copolymerization, heteropolymer latexes, carboxyl-containing latexes, colloidal stability, neutralization of carboxyl groups.

For citation: Bogolepova O.V., Grinfeld E.A. Synthesis and properties of chlorinated high-carboxylated latexes. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*. 2025, no. 1, pp. 17-21. DOI: 10.24412/2071-8268-2025-1-17-21. (In Russ.).

Одна из задач импортозамещения — это создание водных дисперсий, способных полностью или частично заменить закупаемые за рубежом полихлоропреновые латексы в различных облас-

тах применения. Наиболее доступным отечественным мономером для создания хлорсодержащих эластомерных дисперсий является винилиденхлорид, эмульсионной сополимеризацией

которого с другими мономерами можно получить хлорсодержащие латексы с различным комплексом свойств [1-4].

Представляет интерес поиск условий получения водных дисперсий с повышенным содержанием винилиденхлорида на основе ранее разработанной технологии получения ассортимента бутадиен-нитрильных, бутадиен-стирольных и акрилатных карбоксилсодержащих гетерополимерных латексов, частицы которых состоят из разных полимеров и имеют сложную структуру типа «ядро – оболочка» [5].

Увеличенное количество хлора можно получить путем введения винилиденхлорида как при синтезе высококарбоксилированного затравочного сополимера на первой стадии, так и на второй, при получении товарного латекса методом безэмульгаторной затравочной сополимеризации на высококарбоксилированных частицах. Затравочный сополимер должен обладать высокой подвижностью полимерных цепей при полной или частичной нейтрализации карбоксильных групп, максимальной однородностью по составу для обеспечения коллоидной устойчивости полимерно-мономерных частиц в процессе синтеза и частиц готовых дисперсий [6].

Целью работы явилось детальное исследование свойств винилиденхлоридсодержащего затравочного латекса и оценка возможности его использования при синтезе гетерополимерных хлорсодержащих латексов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение водной дисперсии затравочного высококарбоксилированного сополимера осуществляли на пилотной установке Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК» с использованием следующих мономеров: бутадиен (Бд), акрилонитрил (НАК), метакриловая кислота (МАК) и винилиденхлорид (ВДХ). Свойства хлорсодержащего затравочного латекса представлены ниже:

Массовая доля сухого вещества (с.о.), %	31,3
рН	3,9
Поверхностное натяжение (σ), мН/м	50,7
Динамическая вязкость (η), мПа·с	15,0
Средний диаметр частиц (d), нм	78,3

Для оценки свойств затравочного и конечных гетерополимерных латексов использовались следующие методы:

- содержание (% масс.) сухого вещества (с.о.) определяли с использованием инфракрасного термогравиметрического влагомера МА35;
- рН латекса определяли с помощью лабораторного иономера рХ-150МИ;

- поверхностное натяжение (σ) на границе раздела «латекс-воздух» измеряли методом «отрыва кольца» на тензиометре дю Нуи с платино-иридиевым кольцом;

- средний диаметр (d) латексных частиц и их распределение по размерам устанавливали методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света (ДРС)) с помощью лазерного анализатора характеристик частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern;

- динамическую вязкость (η) латекса определяли на вискозиметре Брукфильда;

- устойчивость латекса к механическим воздействиям (м.у.) определяли на приборе Марона при перетирании образца латекса в стальном статоре с фиксированным усилием и скоростью вращения ротора 3000 об/мин в течение 5 мин; за меру устойчивости принимали содержание (в % масс.) образовавшегося коагулюма от общей массы сухого вещества в латексе;

- содержание связанной метакриловой кислоты в сополимере латекса определяли методом растворения полимера латекса в хлороформе с дальнейшим титрованием спиртовым раствором щелочи;

- содержание связанного акрилонитрила определяли методом Кьельдаля;

- содержание связанного винилиденхлорида определяли методом сжигания навески полимера в атмосфере кислорода с поглощением продуктов сгорания щелочным раствором пероксида водорода и с дальнейшим определением галогенид-ионов меркуриметрическим титрованием;

- реологические свойства полимера латексов оценивались посредством определения жесткости по методу Дефо и вязкости по Муни.

Для оценки однородности по составу сополимера полученного затравочного латекса определяли содержание каждого мономерного звена в его структуре. Исследованию подвергались высушенные образцы сополимера, которые были выделены из латекса, отобранного в процессе синтеза при различной конверсии мономеров. Для предотвращения дальнейшего протекания реакции в отобранные пробы вводили стоппер. В табл. 1 приведена зависимость содержания звеньев МАК, НАК, ВДХ и Бд в составе сополимера затравочного латекса от конверсии мономеров.

Из полученных данных видно, что по сравнению с другими мономерами винилиденхлорид вступает в реакцию сополимеризации намного медленнее, что согласуется со значениями парных констант сополимеризации, рассчитанных по классической схеме Q-е Алфрея-Прайса и приведенных в табл. 2.

Таблица 1
Изменение состава затравочного сополимера
в зависимости от конверсии мономеров

Показатель	Содержание мономерных звеньев в сополимере, % масс.			
	МАК	НАК	ВДХ	Бд
	Соотношение мономеров в исходной смеси			
	12,0	18,0	30,0	40,0
Конверсия мономеров, %				
39	19,6	17,2	8,6	54,6
46	16,1	18,0	10,2	55,7
52	15,0	17,2	12,0	55,8
55	14,9	19,1	12,0	54,0
56	14,5	18,8	11,9	54,8
57	14,5	19,0	12,0	54,5
59	14,2	19,1	13,4	53,3
60	14,2	17,5	14,0	54,3
61	14,3	18,8	14,6	52,3
77	12,5	16,4	16,5	54,6

Таблица 2
Константы сополимеризации пар ВДХ (r_1)
с основными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2
Акрилонитрил	0,37	0,91
Бутадиен	0,06	2,47
Метакриловая кислота	0,15	3,0

В результате значительная часть незаполимеризованного ВДХ остается при общей конверсии мономеров около 80%. Для доведения процесса до глубокой общей конверсии мономеров с максимальным связыванием ВДХ требуется дробная подача более реакционноспособных мономеров (бутадиена, акрилонитрила), однако при получении затравочного латекса глубокая конверсия мономеров не требуется, поскольку их незаполимеризованная часть расходуется впоследствии на второй стадии синтеза.

Для обеспечения коллоидной устойчивости реакционной системы на второй стадии синтеза сополимер затравочного латекса должен перейти в ионизированную оболочку полимерно-мономерных частиц в результате частичной нейтрализации щелочным агентом карбоксильных групп. В связи с этим представляло интерес исследование изменений основных коллоидно-химических свойств затравочного латекса при различной степени нейтрализации карбоксильных групп сополимера (0-100%). В затравочный латекс при перемешивании вводили водные растворы гидроксида калия и аммиака, при единой концентрации 2,5%.

В процессе нейтрализации карбоксильных групп сначала наблюдается снижение поверх-

ностного натяжения латекса до минимума, соответствующего ионизации звеньев, находящихся на поверхности частиц (рис. 1). Это объясняется вытеснением молекул анионактивного эмульгатора с межфазной поверхности полимер/вода на поверхность латекс/воздух. Дальнейшая нейтрализация карбоксильных групп, находящихся в объеме затравочных частиц, сопровождается загущением латекса (табл. 3). Это объясняется значительным набуханием гидратированных метакрилат-ионов, сопровождающимся образованием ассоциатов из частиц, возникновением дальнего порядка и переходом коллоидной системы из свободно-дисперсного в дисперсно-связанное состояние в результате.

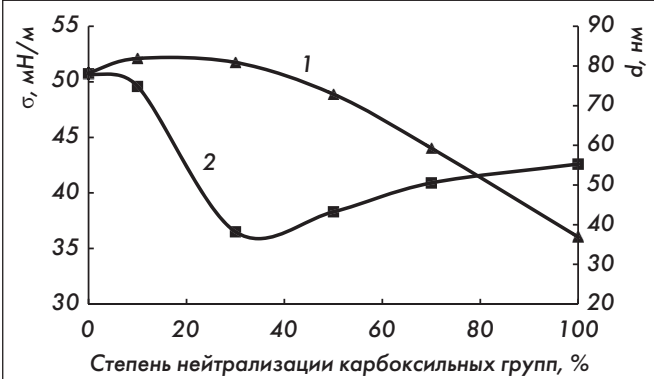


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения и среднего размера частиц хлорсодержащего затравочного латекса при различной степени нейтрализации карбоксильных групп 2,5% раствором гидроксида калия; 1 — средний диаметр частиц (d), 2 — поверхностное натяжение (σ)

Таблица 3
Изменение динамической вязкости
хлорсодержащего затравочного латекса при
15%-ной концентрации и различной степени
нейтрализации карбоксильных групп 2,5% водным
раствором гидроксида калия и аммиака

Степень нейтрализации карбоксильных групп, %	η , мПа·с	
	Раствор аммиака	Раствор гидроксида калия
0	3,5	3,5
10	3,5	3,5
30	3,5	3,5
50	13,5	3,5
70	150	3,5
100	980	3,5

При использовании в качестве нейтрализующего агента сильной щелочи (KOH) в процессе перемешивания вязкость системы снижается, поскольку происходит распад не только ассоциатов, но и исходных частиц в результате внутричастичного электростатического отталкивания. Это сопровождается увеличением общей полимерной поверхности, частичной реадсорбцией



на нее молекул эмульгатора и некоторым повышением поверхностного натяжения (см. рис. 1).

При использовании в качестве нейтрализующего агента слабой щелочи (NH_3) плотность заряда метакрилат-ионов недостаточна для распада ассоциатов частиц (даже при разбавлении образца для определения их дисперсности), и высокая вязкость системы сохраняется. (рис. 2).

На частицах исследованного затравочного латекса были синтезированы образцы бутадиен-нитрильного (БНВ-ГК) и изопрен-нитрильного (ИНВ-ГК) винилиденхлоридсодержащих гетерополимерных латексов.

Таблица 4

Свойства гетерополимерных хлорсодержащих латексов

Показатели	Тип латекса	
	БНВ-ГК	ИНВ-ГК
с.о., %	54,0	48,0
pH	8,5	8,5
σ , мН/м	40,9	41,8
м.у., %	0,0	0,0
η , мПа·с	50,0	35,0
d, нм	198,8	178,3
Жесткость по Дефо, Н	14,7	5,4
Вязкость по Муни, усл. ед.	55,0	35,0

Анализы коллоидно-химических свойств полученных гетерополимерных латексов (табл. 4) показывают относительно низкие значения поверхностного натяжения, что говорит о высокой степени стабилизации поверхности частиц ионизированными карбоксилатными группами при минимальном количестве (порядка 0,5%) низкомолекулярного эмульгатора в системе. Это же подтверждается высокими значениями механической устойчивости латексов. Варьирование мономерного состава на второй стадии получения гетерополимерного латекса позволяет получать сополимер различной жесткости и вязкос-

ти, что может существенно расширить области применения получаемых гетерополимерных хлорсодержащих латексов.

Выводы

1. Сополимер затравочного латекса неоднороден по составу. Винилиденхлорид проявляет наименьшую активность в смеси с бутадиеном, НАК и МАК. Более интенсивное обогащение сополимера звеньями ВДХ наблюдается при достижении общей конверсии свыше 60%.

2. Процесс нейтрализации карбоксильных групп в частицах затравочного латекса проходит через стадию загущения системы. При использовании для нейтрализации сильного щелочного агента в дальнейшем вязкость снижается; при использовании слабого щелочного агента — загущения системы не происходит.

3. Исследование коллоидно-химических, реологических и структурных характеристик высококарбоксилированного винилиденхлоридсодержащего латекса подтвердило возможность его использования в качестве затравочного при синтезе гетерополимерных хлор- и карбоксилсодержащих латексов с уменьшенным количеством эмульгатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ 2744269, 2021. Дюфис Пьер-Эмманюэль, Шадюк Изабелль, Делафренэ Лора и др. Способ получения композита (винилиденхлоридный полимер) / глина, пленки, полученные из него, и их применение.
2. Пат. РФ 2739769, 2020. Пань Яньчжун, Шапото Аньес, Вандервекен Ив. Композиция для покрытия на водной основе.
3. Пат. РФ 2288246, 2006. Кондрашов Г.М., Амочаева В.Ю. Грунтовка.
4. Пат. РФ 2065449, 1996. Щуренкова В.В., Петренко П.И., Шишов А.К. и др. Способ получения латекса сополимера винилиденхлорида.
5. Гринфельд Е.А. Состояние производства и направления исследований Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» в области синтеза и модификации латексов // Каучук и резина. — 2009. — № 2. — С. 20-25. EDN PFHASD.
6. Боголепова О.В., Седых В.А., Гринфельд Е.А. Особенности пленкообразования гетерополимерных малоэмульгаторных латексов // Инженерные технологии. — 2023. — № 3(3). — С. 59-68.

REFERENS

1. Dufils Pierre-Emmanuel, Chaduc Isabelle, Delafresnaye Laura and etc. Method for producing a composite (vinylidene chloride polymer)/clay, films obtained from it, and their application. *Pat. RU 2744269, 2021.*
2. Pan Yanzhong, Chapotot Agnes, Vanderveken Yves. Water-based coating composition. *Pat. RU 2739769, 2020.*
3. Kondrashov G.M., Amochaeva V.Ju. Coating. *Pat. RU 2288246, 2006.*
4. Shhurenkova V.V., Petrenko P.I., Shishov A.K. and etc. Method of preparing vinylidene chloride copolymer latex. *Pat. RU 2065449, 1996.*
5. Grinfel'd E.A. Sostoyanie proizvodstva i napravleniya issledovaniy Voronezhskogo filiala FGUP «NIISK» v oblasti sinteza i modifikacii lateksov [The state of production and research directions of the Voronezh branch NIISK in the field

of synthesis and modification of latexes]. *Kauchuk i rezina*. 2009, no. 2, pp. 20-25. (In Russ.). EDN PFHASD

6. Bogolepova O.V., Sedykh V.A., Grinfel'd Ye.A. Osobennosti plenkoobrazovaniya geteropolimernykh maloemul'gatornykh

lateksoy [Features of film formation of heteropolymer low-emulsifier latexes]. *Inzhenernyye tekhnologii*. 2023, no. 3(3), pp. 59-68. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ/INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Боголепова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник, Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», 394014, Россия, г. Воронеж, ул. Менделеева, д. 3, корпус Б.

ORCID: 0000-0001-5174-5609.

E-mail: helgabogolepowa@rambler.ru

Гринфельд Евгений Александрович, канд.хим.наук, заведующий лабораторией, Воронежский филиал ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», 394014, Россия, г. Воронеж, ул. Менделеева, д. 3, корпус Б.

ORCID: 0000-0003-0042-7322.

E-mail: latexes@mail.ru

Bogolepova Olga V., Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia.

ORCID: 0000-0001-5174-5609.

E-mail: helgabogolepowa@rambler.ru

Grinfeld Evgeniy Al., Cand.Sci.(Chem.), Voronezh Department of the Federal State Budget Enterprise S.V. Lebedev Institute for Synthetic Rubber, 394014, Voronezh, Russia.

ORCID: 0000-0003-0042-7322.

E-mail: latexes@mail.ru

**ЛУЧШАЯ
ВЫСТАВКА
РОССИИ***

10–13.11.2025

РОССИЯ, МОСКВА,
ВК «ТИМИРЯЗЕВ ЦЕНТР»



ПРОВОДИТСЯ С 1965 ГОДА

**28-я международная
выставка химической
промышленности
и науки**



**ХИМИЯ
ИНДУСТРИА**

12+ Реклама



При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- Ассоциации «РОСХИМРЕАКТИВ»
- Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ



www.chemistry-expo.ru

Организатор



*Согласно Общероссийскому рейтингу выставок. Подробнее – www.exporating.ru