

Г. И. Султанова, Г. А. Сайфетдинова, А. П. Рахматуллина,
Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Лиакумович

ВЛИЯНИЕ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ НА ЭМУЛЬСИОННУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА И АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛА

Исследован процесс эмульсионной сополимеризации стирола с б-метилстиролом в присутствии калиевых солей стеариновой, олеиновой кислот и их смесей различного состава. Определены кинетические параметры процесса, средневязкостная молекулярная масса сополимера и его выход.

Известно, что при получении латексов чаще всего применяют анионоактивные эмульгаторы – натриевые или аммониевые соли природных или синтетических высших жирных кислот, калиевые соли кислот канифоли, алкилсульфонат натрия и др.; в некоторых случаях их вводят в смеси с неионогенными ПАВ [1]. Использование смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы приводит к получению эффективных эмульгирующих систем для синтеза диен-стирольных и стирол-акрилатных дисперсий [2, 3]. В качестве ПАВ возможно сочетание, например, калиевых солей синтетических жирных кислот и диспропорционированной канифоли или калиевых солей жирных кислот и алкилсульфатов. А наличие примесей в составе олеата калия калиевых солей миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и линолевой кислот снижает скорость полимеризации и механическую устойчивость бутадиен-стирольного латекса СКС-30 [4].

Нами впервые было установлено, что смеси стеариновой (Ст) и олеиновой (Ол) кислот состава 40:60 % мас. характеризуются максимальной поверхностной активностью по сравнению с индивидуальными кислотами [5], а их калиевые соли являются эффективными эмульгаторами в эмульсионной полимеризации стирола, оказывая синергическое влияние на кинетические параметры процесса [6].

В связи с этим, можно предположить, что эмульгаторы на основе этой смеси кислот проявят себя и в процессах эмульсионной сополимеризации непредельных мономеров, в качестве которых были выбраны стирол и б-метилстирол. Выбор этой пары мономеров обусловлен и тем обстоятельством, что сополимеры стирола и α -метилстирола, описанные в литературе, содержат от 10 до 40 % мас. структурных звеньев α -метилстирола и обладают высокой теплостойкостью наряду с хорошими диэлектрическими показателями.

Результаты и их обсуждение

В процессе эмульсионной сополимеризации стирола и б-метилстирола наблюдается экзотермический эффект, причем в присутствии смесового эмульгатора (калиевая соль смеси стеариновой (40 %) и олеиновой (60 %) кислот - К (Ст:Ол)) наблюдается максимальное увеличение температуры реакционной смеси (табл. 1), что свидетельствует о более высокой скорости реакции и, следовательно, о синергическом влиянии этого эмульгатора на процесс сополимеризации.

Таблица 1 - Изменение температуры (ΔT) реакционной массы в процессе сополимеризации стирола и б-метилстирола

Ст : Ол, % мас.	ΔT , °C
0:100	0
30:70	1
40:60	5
80:20	2
100:0	3

Поэтому для дальнейших исследований использован именно этот смесевой эмульгатор, а также для сравнения индивидуальные мыла - стеарат калия (КСт) и олеат калия (КОл).

Начальная скорость реакции (W_0) одинакова в присутствии КСт и смесевых эмульгаторов, а в присутствии КОл ниже на 13 % (табл. 2). Более низкая W_0 в присутствии КОл, возможно, обусловлена участием этого эмульгатора в сополимеризации. В пользу такого предположения служат данные ИК-спектров полистиролов (ПС), полученных эмульсионной полимеризацией в присутствии КОл и КСт. На ИК-спектрах ПС, полученного в присутствии КОл в отличие от ПС, полученного в присутствии КСт, имеется полоса поглощения в области 1560 см^{-1} , характерная для валентных колебаний карбонильной группы карбоксилатного аниона, что свидетельствует об участии олеата калия в сополимеризации со стиролом. Полученные результаты коррелируют с данными работы [7], в которой установлено, что при блочной полимеризации стирола в присутствии добавок олеиновой кислоты скорость образования полистирола на начальной стадии ниже по сравнению со скоростью полимеризации чистого полистирола. Авторы предположили, что константа сополимеризации стирола выше, чем олеиновой кислоты, поэтому скорость полимеризации чистого стирола до автоускорения выше, чем с добавкой олеиновой кислоты.

Из рис. 1, видно, что кинетика процесса сополимеризации зависит от типа использованного эмульгатора: конверсия мономеров выше в случае смесевых эмульгаторов (рис. 1, кривая 3).

Таблица 2 - Влияние соотношения стеариновой и олеиновой кислот в составе калиевых солей на начальную скорость реакции (W_0), выход и средневязкостную молекулярную массу сополимера (\bar{M}_η) стирола и б-метилстирола

Ст : Ол, % мас.	$W_0 \cdot 10^2$, моль/л·с ⁻¹	Выход сополимера в %, через			$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
		30 мин.	180 мин.	360 мин.	
0:100	1,25	63,1	76,8	77,0	63
40:60	1,43	65,9	85,0	91,5	110
100:0	1,43	59,9	74,2	75,6	94

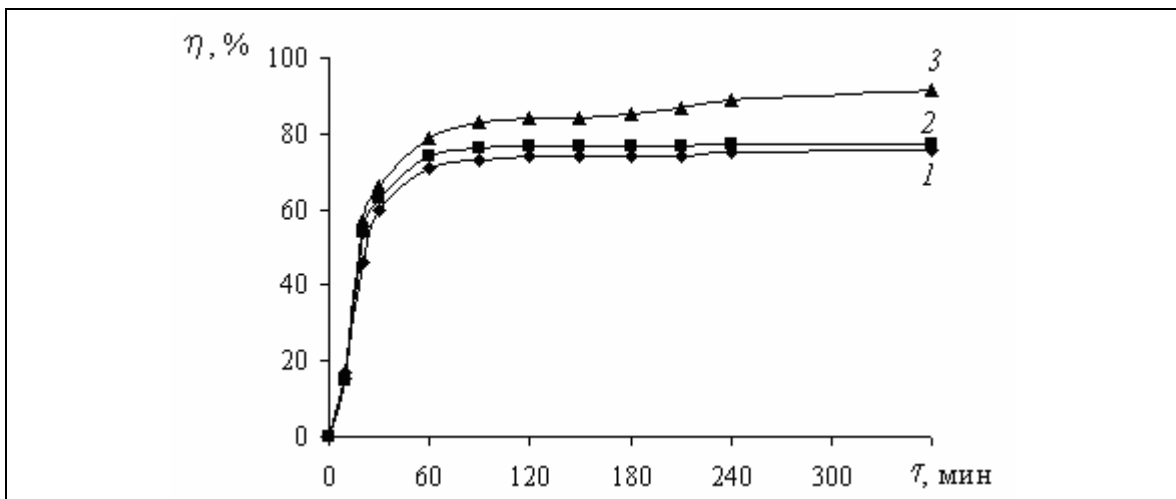


Рис. 1 - Зависимость конверсии мономеров η от типа использованного эмульгатора: 1 – КСт; 2 – Кол; 3 - К(Ст:Ол)

Изменение средней скорости реакции (W_{cp}) от конверсии (рис. 2) зависит от типа использованного эмульгатора: максимальное значение достигается в случае использования смешанного эмульгатора. Кроме того, сохраняется высокая W_{cp} на глубоких степенях превращения мономера по сравнению с индивидуальными ПАВ.

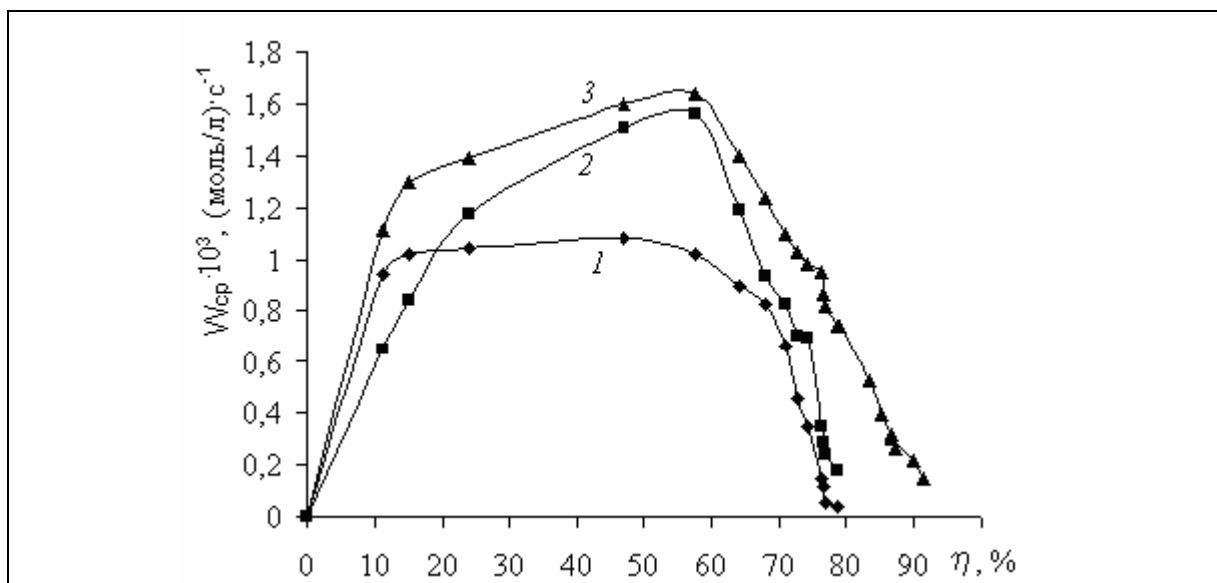


Рис. 2 - Зависимость средней скорости реакции W_{cp} от конверсии мономеров η : 1 – КСт; 2 – Кол; 3 - К(Ст:Ол)

Значение средневязкостной молекулярной массы (\bar{M}_η) образующегося сополимера максимально также при использовании смешанного эмульгатора (табл. 2).

Теплофизические свойства полученного на смешанном эмульгаторе сополимера исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравимет-

рии. Для сравнения использовали полистирол, полученный в присутствии смесового эмульгатора [6].

ДТА полимеров, не содержащих стабилизаторы, показал, что температура 5% потери веса ($T_{дм=5\%}$) полистирола и сополимера стирола с б-метилстиролом одинаковы и равны 287 °С.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано неаддитивное влияние смесового эмульгатора на эмульсионную сополимеризацию стирола с α-метилстиролом.

Экспериментальная часть

Массовое соотношение мономеров составило стирол:α-метилстирол = 70:30 (% мас.). Контроль за ходом процесса осуществляли по количеству образующегося полимера, определяемого гравиметрическим методом по сухому остатку. Эмульсионную сополимеризацию стирола с б-метилстиролом проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром, капельной воронкой и мешалкой, при температуре 90 °С в течение 360 мин по рецептуре (в мас.ч) : стирол (70), α-метилстирол (30), вода дистиллированная (160), персульфат калия (0,5), жирная кислота (2,4), гидроксид калия (0,48). Через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли выход (N) сополимера в % по формуле [8]:

$$N = P_n \cdot 100 / P_m,$$

где P_n – масса полимера в пробе, (г); P_m – масса мономера в пробе, рассчитанная по исходной концентрации мономера, (г).

Молекулярную массу выделенного сополимера определяли по вискозиметрическому методу [9].

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer» 16 PC FT-IR с точностью фиксации частоты ИК-излучения $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Препарирование образцов полистирола осуществляли следующим образом. Эмульгатор из полимера удаляли путем многократной промывки толуольного раствора ПС дистиллированной водой. После чего полимер высушивали, затем растворяли в хлороформе и получали пленки для анализа методом ИК-спектроскопии.

Термо- и дериватограммы образцов были сняты на дериватографе системы Paulik-Paulik-Еrdeу при скорости нагревания 3 °С/мин. в интервале от 20 до 500 °С. Масса образцов равнялась 0,02 г.

Заключение

1. Установлено, что калиевая соль смеси стеариновой (40%) и олеиновой (60%) кислот позволяет сохранить высокую скорость эмульсионной сополимеризации при глубоких степенях превращения мономеров, максимальные значения средневязкостной молекулярной массы сополимера стирола с α-метилстиролом и его выход по сравнению с калиевыми солями индивидуальных кислот.
2. Показано, что в процессе эмульсионной сополимеризации стирола с α-метилстиролом олеат калия является сомономером.
3. Методом ДТА выявлено, что нестабилизированные сополимер стирола с α-метилстиролом и полистирол, полученные на смесовом эмульгаторе, обладают одинаковой термостойкостью ($T_{дм=5\%} = 287 \text{ °С}$).

Литература

1. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т.2. С.52-53.
2. Петухова А.В. Синтез диен-стирольных латексов в присутствии смесей ПАВ: Автореферат дис... канд. хим. наук/ М.: МГАТХТ, 2003. 22с.

3. *И.Ю. Аверко-Антонович*. Синтетические латексы. Химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применения. М.: Альфа-М, 2005. 680 с.
4. *Лебедева Т.А., Миронова Н.М.* // Тез. докл. 2-й межресп. научн. конф. студ. вузов СССР «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, 1981. С.17.
5. *Рахматуллина А.П., Заварихина Л.А., Мохнаткина О.Г.* и др. Влияние композиций высших жирных кислот на межфазные характеристики и физико-механические свойства резин // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 4. С. 680-684.
6. *Султанова Г.И., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А.* и др. Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии калиевых солей смесей стеариновой и олеиновой кислот // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1353-1356.
7. *Алексеева Т.Т., Липатов С.И, Грищук Ю.С.* Кинетика образования взаимопроникающих полимерных сеток (полиуретан-полистирол) в присутствии совмещающих добавок // Высокомолекулярные соед. Серия А. 2005. Т. 47. № 3. С. 461-472.
8. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
9. *Аверко-Антонович Ю.О.* Методические указания к лабораторному практикуму по химии и физике высокомолекулярных соединений. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2001. 60 с.

© **Г. И. Султанова** – асп. каф. технологии синтетического каучука КГТУ; **Г. А. Сайфетдинова** – студ. КГТУ; **А. П. Рахматуллина** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КГТУ; **Р. А. Ахмедьянова** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; **А. Г. Ликумович** - д-р техн. наук, проф. той же кафедры.