

трации АН от 30 до 50 и 80 мол. % отношение $K_0^{\text{экс}}/K_0^{\text{рас}}$ уменьшается от 10,15 до 3,04 и 2,46 соответственно. Мы в данном исследовании не ставили целью определить влияние донорно-акцепторных комплексов между сомономерами на кинетические параметры процесса сополимеризации, однако в настоящее время этому вопросу уделяется все большее внимание, и некоторые отклонения от классической теории сополимеризации могут быть связаны с наличием в реакционной системе донорно-акцепторных комплексов. Следовательно, и в данном случае отклонение экспериментальных и рассчитанных величин обусловлено ошибками, вносимыми при подстановке значений параметров в уравнение, описывающее процесс, а не принципиальной неприменимостью уравнения скорости сополимеризации в системе СТ—АН.

Таким образом, несмотря на выявленную зависимость состава сополимеров от природы и концентрации инициатора при кинетических исследованиях системы СТ—АН могут быть использованы основные уравнения классической теории сополимеризации. Дальнейшие исследования подобных систем выявят природу наблюдаемой зависимости и внесут коррективы в описание процесса сополимеризации в областях, близких к переходу системы от гомо- к гетерофазной сополимеризации.

1. О влиянии радикального инициатора на состав сополимера / Ю. Д. Семчиков, Т. Е. Князева, Л. А. Смирнова и др. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1981, 23, № 7, с. 483—484.
2. Взаимосвязь молекулярной массы и состава сополимера при сополимеризации стирола с метакриловой кислотой / Ю. Д. Семчиков, Т. Е. Князева, Л. А. Смирнова, Е. И. Кондратьева. — В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 35—37.
3. О взаимосвязи состава и молекулярной массы сополимеров акрилонитрила / Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Т. Е. Князева и др. — Горький, 1981. — 10 с. — Рукопись деп. в ОНИИТЭхим, Черкассы, 12.11.81, № 992хп-Д81.
4. Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Об ограниченной применимости существующей теории радикальной сополимеризации. — Докл. АН СССР, 1982, 263, № 5, с. 1170—1173.
5. Зайцев Ю. С. Радикальная сополимеризация в трехкомпонентных системах на основе стирола: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Донецк, 1978. — 54 с.
6. Мономеры / Под ред. В. В. Коршака. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951. — 210 с.
7. Горопицева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 414 с.
8. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. — М.: Мир, 1964. — 213 с.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966. — 297 с.
10. Palit S. R. Cross constants in copolymerization. Relationship with rate and degree of polymerization. — Trans. Faraday Soc., 1955, 51, p. 1720—1724.
11. Изучение стадии обрыва при сополимеризации стирола с акрилонитрилом / Р. В. Кучер, Л. Н. Анисимова, Ю. С. Зайцев и др. — Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, 20, № 11, с. 2488—2493.
12. Анисимова Л. Н. Количественное изучение кинетики процесса инициированной сополимеризации стирола с полярными винильными мономерами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1978. — 24 с.
13. Sandner B., Loth E. Einfluß von Molekülwechselwirkungen auf die radikalische copolymerization. — Faserforsch. und Textiltech., 1976, 27, S. 571—577.
14. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский. — Киев: Наук. думка, 1971. — 101 с.

Донецкий ун-т

Поступила 18.05.84

УДК 618.043.3:678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПИРОФИЛЛИТА

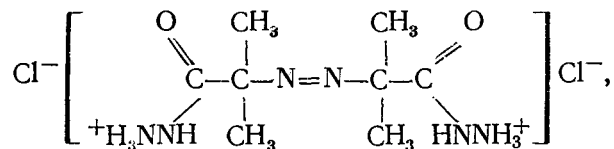
Д. П. Кочетов, Р. И. Дрягилева, Т. С. Иванова, Ф. Р. Гриценко

Природные минералы широко используются в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов [1]. Это экономически выгодно и, кроме того, позволяет получать полимерные материалы с но-

выми улучшенными свойствами. Для улучшения совместимости минералов с полимерами проводят различными путями модификацию поверхности дисперсных наполнителей [2]. Одним из таких путей является создание полимерной капсулы на наполнителе полимеризацией различных мономеров [3]. С точки зрения технологичности прививки полимера на поверхность наполнителя наиболее перспективным является метод радикальной полимеризации. Однако при иницировании радикальной полимеризации перекисями или окислительно-восстановительными системами в присутствии активных минеральных наполнителей ускоряются процессы распада таких инициаторов и может протекать деполимеризация [4]. Менее чувствительными к влиянию среды и, по-видимому, к поверхности минералов [5] являются азоинициаторы, а наличие в них функциональных групп дает возможность проведения целенаправленной обратимой хемосорбции на поверхности [6].

Необходимо было выяснить возможность получения наполненных полимеров при использовании в качестве минерального наполнителя пиррофиллита, являющегося одним из наименее активных минералов [7], что позволяет свести к минимуму побочные реакции, не ведущие к образованию привитого полимера. Цель настоящей работы — исследовать влияние условий полимеризации бутилметакрилата, иницированной 2,2'-азо-бис-изобутирогидразидом, хемосорбированном на пиррофиллите, на процесс модификации привитым полимером пиррофиллита. Модификацию пиррофиллита осуществляли хемосорбцией инициатора на поверхность наполнителя с последующей привитой радикальной полимеризацией бутилметакрилата на поверхности. В качестве инициатора был применен 2,2'-азо-бис-изобутирогидразид [8].

Для увеличения растворимости инициатора в воде и реакционной способности гидразидных групп в реакции с поверхностью пиррофиллита его использовали в виде соли



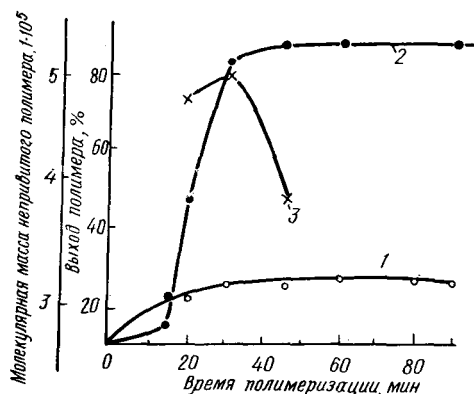
добавляя в водный раствор 2,2'-азо-бис-изобутирогидразида определенное количество соляной кислоты (1,5—3 моля на 1 моль инициатора). В водную дисперсию наполнителя (размер частиц пиррофиллита $2 \cdot 10^{-7}$ м; соотношение наполнитель : вода = 1 : 50) при постоянном перемешивании в атмосфере аргона вводили водный раствор инициатора (1 % в расчете на мономер) с добавленным в него расчетным количеством соляной кислоты и поднимали температуру реакционной смеси в течение 45 мин от 293 до 370 К.

Полимеризацию проводили следующим образом. В реакционную систему при 343 К вводили бутилметакрилат (соотношение органической и водной фаз составляет 1 : 20, мономер : наполнитель = 2,5 : 1) и водный раствор ПАВ (ОП-10; соотношение ПАВ : вода = 1 : 300). Температуру реакционной смеси поднимали в течение 15—25 мин до 370 (380) К. Полимеризацию при данной температуре вели 15—90 мин. Полимер, привитый на поверхность пиррофиллита, отделяли от непривитого полимера путем экстракции последнего горячим бензолом или толуолом. Полимер из дисперсии высаждали метанолом.

Как видно из экспериментальных данных, выход привитого полимера зависит от температурных условий взаимодействия наполнителя с инициатором, а также от соотношения кислоты и инициатора (см. таблицу). Действие предварительного нагрева при взаимодействии с наполнителем способствует образованию привитого полимера, что может свидетельствовать о больших значениях энергии активации реакции между поверхностью наполнителя и солью инициатора. Увеличение мольного соотношения $\text{HCl} : \text{I}$ более 2 : 1 мало влияет на количество образовавшегося привитого полимера. Следовательно, можно предпо-

ложить, что рН среды незначительно влияет на взаимодействие соли инициатора с поверхностью наполнителя и количество хемосорбированного инициатора зависит только от количества кислоты, идущей на солеобразование.

Расчет на основании известных кинетических уравнений радикальной полимеризации с учетом литературных данных [8] по распаду 2,2'-азо-бис-изобутирогидразида показывает, что процесс полимериза-



Кинетические кривые полимеризации бутилметакрилата в присутствии пирофиллита с хемосорбированным 2,2'-азо-бис-изобутирогидразидом: 1, 2 — выход привитого и непривитого полибутилметакрилата соответственно; 3 — молекулярная масса в процессе полимеризации.

ции бутилметакрилата в изучаемых условиях должен длиться в течение нескольких часов. Как видно из приведенных кинетических данных по привитой полимеризации, в наших условиях реакция практически заканчивается (выходит на предельное значение по степени превращения мономера) за 1 ч (см. рисунок). Закономерности полимеризации бутилметакрилата в эмульсии носят тривиальный характер, что подтверждается ходом кинетической кривой (кривая 2) и изменением величины молекулярной массы (кривая 3). Возможными причинами ускорения могут быть ускоряющее действие поверхности наполнителя или влияние реакционной среды. Последнее представляется более вероятным, так как при проведении реакции полимеризации в отсутствие кислоты не только не происходит практически никакой прививки полимера на пирофиллит, но и существенно снижается общий выход полимера, получаемого за одинаковое время реакции (таблица). Причиной ускоренного распада 2,2'-азо-бис-изобутирогидразида в присутствии соляной кислоты является, по нашему мнению, повышение стабильности образующихся при распаде радикалов вследствие перераспределения заряда на четвертичном атоме углерода, связанном с азогруппой. Это объяснение согласуется с литературными данными об увеличении скорости распада солей азо-бис-изобутироамидинов [9].

Из сравнения кривых по изменению выхода привитого и непривитого полимера, полученных в условиях эквивалентного соотношения ос-

Зависимость выхода полибутилметакрилата от условий синтеза

HCl:I, моль/моль	Температура, К		Время полимеризации, мин	Выход полимера, %		Общий выход полимера, %	Количество привитого полимера на грамм наполнителя
	прививки инициатора	полимеризации		привитого	непривитого		
0	343	343	60	0	2,9	2,9	—
2,0	343	343	60	2,98	38,0	41,5	0,0725
2,0	370	343	60	12,1	32,0	44,1	0,302
0	370	370	60	0,63	79,6	80,39	0,016
2,0	370	370	60	17,0	79,6	96,6	0,42
2,0	370	380	60	10,7	79,5	90,2	0,26
1,5	370	370	60	8,8	76,4	85,2	0,22
2,5	370	370	60	17,8	76,9	94,7	0,44
3,0	370	370	60	13,7	64,3	78,0	0,35

новных гидразидных групп инициатора и соляной кислоты, видно, что на начальной стадии реакции скорость изменения количества привитого полимера несколько превышает скорость образования непривитого (см. рисунок). Причиной такого различия может быть влияние поверхности наполнителя, проявляющееся в ориентации мономера, либо сокаталитическое влияние поверхности наполнителя на распад инициатора, либо изменение соотношения скоростей роста и обрыва реакции полимеризации в результате изменения скорости диффузии в адсорбционном слое (гель-эффект). Возможно также совместное действие всех этих факторов.

Если считать, что увеличение скорости образования привитого полимера обусловлено гель-эффектом, то можно объяснить и количественные данные по образованию привитого полимера (см. таблицу). Известно, что пиррофиллит из всех алюмосиликатов имеет наименьшую удельную поверхность. В исследованных нами образцах величина удельной поверхности составляла $5 \text{ м}^2/\text{г}$. В результате расчета толщины слоя привитого полимера на основании данных о его количестве, учитывая величину удельной поверхности, при условии его равномерного распределения, получаем величину порядка $7\text{--}9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. В реальных условиях эта величина больше, так как на поверхности наполнителя полимер распределен неравномерно [10].

Полученные значения толщины слоя привитого полимера существенно превышают размеры молекул растворимого полибутилметакрилата (молекулярная масса $5 \cdot 10^5$; $\langle r \rangle^{1/2} = 15\text{--}20 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Для образования настолько протяженного слоя привитого полимера необходимо, чтобы константа скорости диффузионно-контролируемого обрыва в адсорбционном слое уменьшилась в 10 раз по сравнению с обрывом в эмульсии, что маловероятно. Такое значение получается, если оценить величину молекулярной массы по значению толщины слоя привитого полимера ($6\text{--}10 \cdot 10^6$). Одной из причин образования настолько протяженного слоя привитого полимера, наряду с уменьшением обрыва, является возрастание доли реакций передачи цепи на полимер в случае ограничения трансляционной подвижности адсорбированных молекул и исчерпания мономера в адсорбционном слое. Это, по-видимому, и приводит к увеличению молекулярной массы привитого полимера.

Таким образом, использование в качестве инициатора 2,2'-азо-бис-изобутирогидразида, способного в определенных условиях обратимо присоединяться к поверхности алюмосиликата — пиррофиллита, позволяет легко модифицировать поверхность пиррофиллита за счет радикальной полимеризации ненасыщенного мономера. Найденные закономерности образования привитого полимера указывают на то, что кинетические особенности полимеризации на поверхности пиррофиллита и в массе (в каплях эмульсии) существенно отличаются между собой вследствие различий диффузионного характера. Образующийся на поверхности пиррофиллита привитый полимер (полибутилметакрилат) характеризуется более высокой молекулярной массой.

Полученные данные по модификации пиррофиллита полимеризационной прививкой полибутилметакрилата могут быть распространены и на другие алюмосиликаты и мономеры для получения модифицированных наполнителей, легко совмещаемых с полимерами, необходимых для создания полимерных композитов.

1. Липатов Ю. С. Полимерные композиционные материалы.— Киев: О-во «Знание» УССР, 1979.—63 с.
2. *The mechanism of the decomposition of peroxides and hydroperoxides by mineral fillers* / D. H. Solomon, Yean D. Swift, G. O'Leary, I. G. Treeby.— J. Macromol. Sci. Chem., A, 1971, 5, N 5, p. 995—1005.
3. Особенности привитой полимеризации метилметакрилата на аэросиле, модифицированном (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилоном / С. С. Иванчев, А. В. Дмитренко, Б. В. Полозов и др.— Журн. прикл. химии, 1983, 56, № 11, с. 2553—2559.
4. Solomon D. H., Rosser M. J. Reactions catalysed by minerals.— J. Appl. Polym. Sci., 1965, 9, N 4, p. 1261—1271.

5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций.— М.: Наука, 1976.—712 с.
6. Henri G. G. Dekking propagation of vinyl polymers on clay surface.— J. Appl. Polym. Sci., 1967, 11, N 1, p. 23—36.
7. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов.— Киев: Наук. думка, 1966.—131 с.
8. Синтез азо-бис-изобутирогидразида и олигомеров с концевыми гидразидными группами / Ф. Р. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова.— Докл. АН СССР, 1974, 214, № 3, с. 569—572.
9. Hammond G. S., Neuman R. G. The mechanism of decomposition aso compounds.— J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, N 10, p. 1501—1508.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.—303 с.

Ин-т химии высокомолекулярных соединений АН УССР,
Киев

Поступила 06.06.84

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» В 1986 г. ВЫЙДУТ В СВЕТ КНИГИ:

Богатский А. В. МЕЗО- И МАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ. Избранные труды.

20 л. 3 р. 40 к.

Представлены оригинальные работы одного из крупных химиков-органиков страны, акад. АН УССР А. В. Богатского, по синтезу аукоксисоединений со смешанными функциональными группами, четырех-, шести- и семичленных гетероциклов, макрогетероциклических соединений. Помещены труды, посвященные стереохимии и конформационному анализу этих веществ, их биологической активности.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области органической химии.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ: Сб. науч. тр.

12 л. 1 р. 80 к.

В монографии рассматриваются вопросы влияния структуры реагентов на кинетику и механизм реакций нуклеофильного замещения у ненасыщенных центров, жидкофазного окисления углеводородов, металлокомплексного катализа, электрофильного замещения в ароматическом ряду и др. Для специалистов в области физико-органической химии, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химических специальностей вузов.

Предварительные заказы на эти книги принимает магазин издательства «Наукова думка» (252001, Киев-1, ул. Кирова, 4), который высылает книги иногородним заказчикам наложенным платежом.
