

## ЛИТЕРАТУРА

- Федосеева Т. С., Кузьминский А. С. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 248.
  - Панкратова Л. Н., Железникова М. В. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 5. С. 465.
  - Панкратова Л. Н., Титов В. И., Северный В. В., Горячев А. Н., Варламов Н. В., Сунеканц Т. И. // Получение и поведение материалов в космосе. М., 1978. С. 70.
  - Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. С. 480.
  - Панкратова Л. Н. // Материалы и процессы космической технологии. М., 1980. С. 180.
  - Bueche A. M. // J. Polymer Sci. 1956. V. 19. № 2. P. 297; Miller A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 1. P. 31.

Научно-исследовательский  
институт ядерной физики при  
Московском государственном  
университете им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27.II.1987

УДК 541(64+183.12)

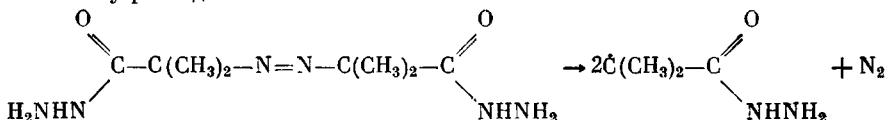
# ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,2'-АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОГИДРАЗИДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЕГО РАСПАД В ВОДНОЙ СРЕДЕ

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

Ранее сообщали о модификации поверхности пирофиллита путем полимеризационной прививки полибутилметакрилата в эмульсии при инициировании реакции адсорбированным 2,2'-азо-бис-изобутирогидразидом (АИГ) [1]. Полученные данные позволили предположить, что поверхность наполнителя влияет на распад АИГ.

Настоящее исследование предпринято для количественного определения влияния природных алюмосиликатов (пирофиллита и каолинита) на стадию инициирования, которую определяет константа распада инициатора.

## Кинетику распада АИГ



исследовали газометрическим методом [2]. Соотношения наполнитель : вода : инициатор соблюдали такие же, как при полимеризации [1]. Газометрический метод исследования кинетики распада азосоединений по своей сути основан на измерении во времени количества образовавшегося стабильного продукта превращения ( $N_2$ ). В соответствии с теоретическими положениями [3] расчетная формула имеет вид

$$\ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{v_\infty}{v_\infty - v} = kt \quad (4)$$

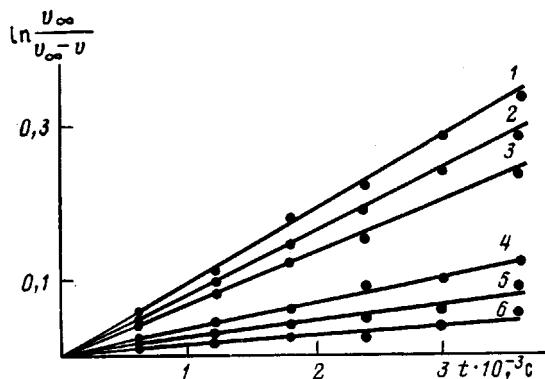
АИГ способен адсорбироваться на поверхности алюмосиликатов как в виде нейтрального соединения, так и в виде соли. При использовании солевой формы количество привитого полимера возрастает [1], что указывает на образование более прочных связей солевой формы АИГ с поверхностью из-за обменного взаимодействия соли с поверхностными группами наполнителя. Для проверки влияния указанных факторов (влияния поверхности и кислотности среды) была исследована

### Влияние условий на кинетические характеристики распада АИГ в воде

Наполнитель	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$ (353 К), с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$A_1 \cdot 10^{-9}$ , с <sup>-1</sup>	$T_{\text{и}}$ , К
Без наполнителя	1,83	105	68,1	—
Пирофиллит	2,50	103	47,0	650
Каолинит	4,50	95	4,9	473
HCl	6,53	99	29,2	—
Пирофиллит+HCl	7,20	97	18,6	427
Каолинит+HCl	8,42	90	1,6	384

кинетика распада инициатора в воде и с добавкой эквивалентного количества HCl. Во всех случаях кинетические кривые удовлетворительно укладываются на прямые в координатах уравнения (1) (рисунок), что свидетельствует об отсутствии каких-либо побочных реакций, приводящих к выделению азота или других газообразных продуктов.

Результаты определения констант скорости распада АИГ приведены в таблице. Как видно, адсорбция инициатора на поверхности приводит к увеличению констант скорости при одновременном понижении энергии активации распада. В то же время как увеличение скорости, так и уменьшение энергии активации коррелируют с активностью поверхности минералов (каолинит — обменная емкость 10 г/100 г наполнителя, удельная



Распад АИГ в водной среде при 353 К. 1 — каолинит+HCl, 2 — пирофиллит+HCl, 3 — HCl, 4 — каолинит, 5 — пирофиллит, 6 — без наполнителя и без HCl

поверхность 12 м<sup>2</sup>/г; пирофиллит 0,6 г/100 г и 3 м<sup>2</sup>/г соответственно) [4].

Полученные нами величины параметров распада АИГ в водной среде без наполнителя отличаются от значений, найденных для распада в метаноле ( $k=1 \cdot 10^{-5}$  при 80°,  $E_a=127,47$  кДж/моль). Увеличение скорости при одновременном уменьшении энергии активации можно объяснить повышением полярности среды как при переходе от спиртовой среды к водной, так и при адсорбции АИГ на поверхности алюмосиликатов.

При исследовании распада азо-бис-изобутироамидинов было показано, что в кислой среде скорость реакции увеличивается более чем на порядок [5]. Следовало ожидать, что и АИГ, имеющий сходное строение, в кислой среде также будет распадаться быстрее. Однако константа распада в водной среде при добавке кислоты увеличивается только в 3,5 раза (таблица). В присутствии наполнителей добавка кислоты вызывает еще меньший эффект, причем, чем более активен наполнитель, тем меньше эффект увеличения скорости распада в кислой среде.

Эти данные указывают на то, что действие поверхности для АИГ эквивалентно солеобразованию, которое приводит к уменьшению устойчивости

молекул инициатора, и что стабилизация образующихся при распаде АИГ радикалов увличивается как при солеобразовании, так и при адсорбции инициатора на поверхности. Об уменьшении устойчивости свидетельствует уменьшение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для  $k_p = A \exp(-E/RT)$  (таблица), который связывают с энтропией [6]. Поскольку скорость распада инициаторов определяется, с одной стороны, неустойчивостью исходной молекулы, а с другой — стабильностью образующихся радикалов, для оценки воздействия различных факторов на реакцию разложения желательно иметь какую-то обобщенную количественную характеристику. Такой величиной может быть изокинетическая температура  $T_i$ , связывающая теплоту и энтропию реакции разложения (по определению работы [6], это такая температура, при которой  $\Delta\Delta H^* = -\Delta\Delta S^*$ );  $T_i$  определяют по уравнению

$$T_i = \frac{\Delta E}{R \ln \frac{A_1}{A_2}} \quad (2)$$

Как видно из приведенных данных, большее действие оказывает адсорбция на поверхности наполнителя, так как величины  $T_i$  при этом выше.

Таким образом, данные по распаду 2,2'-азо-бис-изобутиргидразида указывают на влияние как среды, так и поверхности наполнителя в условиях проведения полимеризационной прививки полимеров на наполнитель. Определяющим фактором, ускоряющим распад, является адсорбция инициатора на поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Драгилева Р. И., Кочетов Д. П., Иванова Т. С., Гриценко Ф. Р. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 10. С. 1100.
- Анализ полимеризационных пластмасс/Под ред. Безуглого В. Д. М., 1965. С. 316.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 5.
- Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, 1966. С. 56.
- Hammond G. S., Neuman R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 10. P. 1501.
- Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. С. 139.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
2.III 1987

УДК 541.64:537.3

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Федосов С. Н., Мясников Г. Д., Лесных О. Д.,  
Сергеева А. Е.

Методы термостимулированной поляризации (ТСП) и деполяризации (ТСД) широко применяются для исследования релаксационных процессов в полимерных электретах [1, 2]. В классических термоэлектретах предполагаются только обратимые процессы «замораживания» и «размораживания» дипольной поляризации, поэтому пики токов ТСП и ТСД совпадают [1—3] (без учета тока проводимости).