

Таблица 2

**Влияние нейтрализации кислотных групп сополимера
пиперилена с МАК на термомеханические свойства
и растворимость сополимера**

Сополимер	Степень нейтрализации COOH-групп, %	T. разм-мягч., °C	T. тек., °C	Растворители
Пиперилен (81,0%) с МАК (19,0%)	0	93	147.	Диоксан, ДМСО, ДМФ
То же	30	134	192	ДМФ

Кроме того, введением ионов таких металлов как Cu, Co, Ni, можно получать полимерные материалы, окрашенные в различные цвета. Благодаря тому, что ионы металлов, обусловливающие окраски полимера, входят в состав макромолекул, окраска полимеров устойчива и не меняется во времени.

Авторы выражают благодарность Ю. Б. Монакову, Н. В. Дувакиной за определение молекулярных масс сополимеров.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Успехи химии, 24, 220, 1955.
2. G. Jenner, Ber. Binsenges Phys. Chem., 70, 1139, 1966; Chem. Abstrs, 66, 29815, 1967.
3. P. L. Brandt, Пат. США 3290275, 1966; Chem. Abstrs, 66, 48078, 1967.
4. Ch. P. van Dijk, F. J. Fr. van der Plas, Dutch, 77, 637, 1955; Chem. Abstrs, 50, 1353, 1956.
5. W. S. Anderson, Пат. США 3012950, 1958; Chem. Abstrs, 56, 10353, 1962.
6. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецова, А. И. Кузнецова, Ж. общ. химии, 25, 320, 1955.
7. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Авт. свид. 374263, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 15.
8. Мономеры, Сб. статей под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
11. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

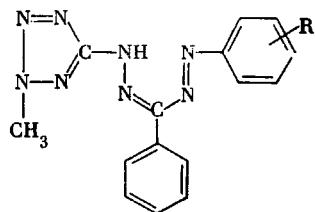
УДК 541(64+127):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОРМАЗАНОВ

*Суровцев Л. Г., Киселев В. В., Дворцов В. В.,
Хижняк Н. И.*

Недавно были найдены новые сильные ингибиторы радикальной полимеризации MMA — трифенилформазан и его производные [1], а затем получены еще более сильные ингибиторы — 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-*n*-нитрофенилформазан и 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилформазан [2], способные проявлять свои ингибирующие свойства в широком температурном интервале. С целью расширения класса этих ингибиторов и выяснения влияния их ингибирующей способности в зависимости от строе-

ния нами была получена серия производных 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазанов общей формулы



где $R=H, -CH_3$ (в *пара*-положении), $O-CH_3, -NO_2$ (в *пара*- и *мета*-положении), $-OH$ (в *пара*-положении).

Исследование кинетики ингибиции радикальной полимеризации проводили на дифференциальном изотермическом калориметре с малой постоянной времени, имеющим максимальную чувствительность $4,02 \cdot 10^{-6}$ кал·сек $^{-1}$ на 1 мм шкалы реагистрирующего самописцающего прибора, являющимся дальнейшей модификацией дифференциального калориметра [3].

Полимеризацию ММА в присутствии 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазанов исследовали при 80°. Инициатором служил ДАК, концентрация которого во всех опытах составляла $6,09 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$. Начало полимеризации ММА фиксировали по выделению тепла в реакционной ячейке калориметра, содержащей мономер, инициатор и ингибитор. В присутствии всех исследуемых производных 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазана было обнаружено наличие четко выраженного индукционного периода полимеризации ($t_{инд}$), после которого процесс полимеризации ММА начинался со скоростью, несколько меньшей, чем в отсутствие ингибиторов, поскольку часть первичных радикалов, возникших при распаде инициатора, была израсходована во время индукционного периода.

В работе использовали ММА, отмытый от гидрохинона, высушенный и трижды перегнанный в токе азота [4], ДАК очищали согласно [3].

Максимальная ошибка в определении $t_{инд}$ не превышала 5%.

В табл. 1 представлены значения времени индукции для исследуемой серии ингибиторов в зависимости от природы заместителя R и отвечающих ему констант Гамметта σ [5] при двух концентрациях 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазанов. Увеличение концентрации ингибиторов в 1,5 раза приводит к возрастанию времени индукции, но пропорциональность между изменением концентрации ингибиторов и $t_{инд}$ не наблюдается. Из данных табл. 1 можно также сделать заключение о том, что введение электоноакцепторных заместителей в молекулу 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазана приводит к увеличению ингибирующей способности, а электронодонорные заместители вызывают обратный эффект. Так,

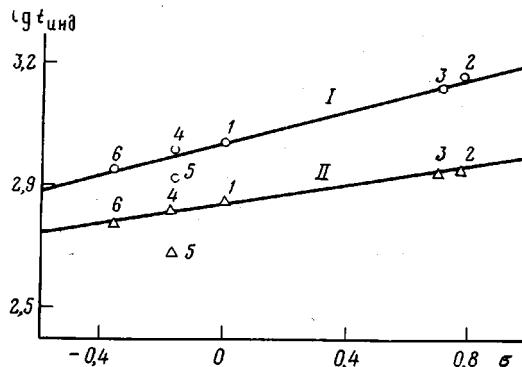
Таблица 1
Времена индукции при полимеризации ММА в зависимости от природы заместителя R формазана и его концентрации

Соединение, №	R	Положение R	σ	$[Z] \cdot 10^2$, моль·л $^{-1}$	$t_{инд}$, сек.
1	H		0,000	1,0	710
2	$-NO_2$	<i>пара</i> -	0,778	1,5	1160
3	$-NO_2$	<i>мета</i> -	0,710	1,0	950
4	$-CH_3$	<i>пара</i> -	-0,170	1,0	1900
5	$-O-CH_3$	<i>орт</i> -	-0,17	1,0	900
6	$-OH$	<i>пара</i> -	-0,370	1,5	1,5
				1,0	690
				1,5	1630
				1,0	1180
				1,0	500
				1,5	800
				1,0	600
				1,5	890

Таблица 2
Элементный состав и $T_{\text{пл}}$ ингибиторов

Соединение, №	$T_{\text{пл}}$, °C	С		Н		N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	127–128	58,85	58,80	4,66	4,62	36,73	36,58
2	159–161	51,27	51,27	3,55	3,74	36,27	35,89
		51,34		3,65		36,16	
3	87–88	51,81	51,27	3,73	3,74	35,84	35,89
		51,55		3,68		36,07	
4	149–151	59,81	59,98	5,10	5,04	35,16	34,98
		59,70		4,95		34,85	
5	139–140	60,04	59,98	4,85	5,04	34,90	34,98
		59,95		4,84		35,04	
6	199–200	55,59	55,88	4,27	4,99	34,81	34,77
		55,57		4,54		34,66	

было найдено соответствие между σ -константами заместителей в молекулах исследованных формазанов и $\lg t_{\text{инд}}$. На рисунке представлены такие зависимости. Из этих зависимостей «выпадает» 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-*o*-толилформазан. По всей вероятности, отклонение 1-(2-метилтет-



Зависимость $\lg t_{\text{инд}}$ от σ -констант Гаммета для 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-арилформазанов при полимеризации ММА при 80°. Концентрация ингибитора $1,5 \cdot 10^{-2}$ (I), $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ (II). R=H (1); $-\text{NO}_2$ в *пара*- (2) и в *мета*-положении (3); $-\text{CH}_3$ в *пара*- (4) и в *ортого*-положении (5); $-\text{OH}$ в *пара*-положении (6)

разолил-5)-3-фенил-5-*o*-толилформазана от установленной линейной зависимости может быть объяснено «*ортого*-эффектом» заместителя.

В табл. 2 приводятся данные элементного состава и $T_{\text{пл}}$ для исследуемых ингибиторов (нумерация соединений соответствует табл. 1).

Тюменский государственный университет

Поступила в редакцию

27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Г. Суровцев, В. П. Щипанов, Авт. свид. 554266, 1976; Бюлл. изобретений, 1977, № 14, 73.
- В. П. Щипанов, С. А. Наговская, Л. Г. Суровцев, В. В. Киселев, Авт. свид. 572460, 1977; Бюлл. изобретений, 1977, № 34, 54.
- Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., A14, 2108, 1972.
- M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
- Л. С. Эфрос, И. Я. Квятко, Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях, «Химия», 1971, стр. 470.