

**ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРОЛЕИНА  
В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

***В. З. Анненкова, Л. М. Добрынина, В. М. Анненкова,  
Т. И. Вакульская***

Хелатные комплексы металлов переменной валентности получили широкое распространение в качестве инициаторов полимеризации различных мономеров, причем в зависимости от исследуемого мономера предполагают радикальный [1—3] или ионно-координационный механизм полимеризации [4, 5]. В предыдущем сообщении [6] нами приведены результаты исследования влияния различных факторов на полимеризацию акролеина в присутствии хелатных комплексов металлов.

В данном сообщении рассматривается инициирование полимеризации акролеина ацетилацетонатом  $\text{Co(II)}$  ( $\text{A}_2\text{Co}$ ) в среде циклогексанона (ЦГ). Исследование проводили методами спектрофотометрии и ЭПР-спектроскопии, так как эти методы наиболее удобны для исследования взаимодействия всех компонентов полимеризационной смеси.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре THN-252 («Thomson», Франция) с разрешающей способностью не ниже  $60 \text{ M}\mu\text{s}$  и чувствительностью  $\pm 5 \cdot 10^{10} \text{ см}/\text{гс}$ . Реакцию проводили в тонкостенных запаянных ампулах в объеме 0,1 мл, независимо от состава реакционной смеси. Концентрация спиновой метки (нитроксильного радикала) составляла  $10^{16} \text{ сп}$  на образец, концентрация акролеина — 0,178 моль/л,  $\text{A}_2\text{Co}$  — 0,00017 моль/л. Реакцию вели непосредственно в резонаторе спектрометра при  $50^\circ$ . Спектрофотометрические исследования проводили в спектрофотометре «Unicam» SP-8000 в кварцевых кюветах толщиной 1 см.  $\text{A}_2\text{Co}$  был получен по известной методике [9]. Очистку мономера и растворителя проводили следующим образом. Акролеин сушили  $\text{CaCl}_2$ , подвергали фракционной перегонке, отбирая фракцию с т. кип.  $52^\circ$ , затем сушили молекулярными ситами 4 Å. Циклогексанон сушили углекислым натрием и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип.  $155^\circ$ .

Изменение окраски реакционной среды в начале полимеризации связывают обычно с образованием промежуточных комплексных соединений [7], которые исследуют спектрофотометрическим методом. Возможность комплексообразования в системе при полимеризации акролеина под влиянием  $\text{A}_2\text{Co}$  исследовали спектрофотометрическим методом. В отсутствие ЦГ средой служил этиловый спирт, в котором спектр акролеина содержит два максимума: в области 208 и 328 нм, а  $\text{A}_2\text{Co}$ , в пределах изучаемых концентраций, в области 282 нм (рис. 1, кривые 1, 2). УФ-спектры акролеина и  $\text{A}_2\text{Co}$  остаются устойчивыми в течение 2—3 суток. При добавлении акролеина к спиртовому раствору  $\text{A}_2\text{Co}$  происходит значительное увеличение интенсивности полосы при 282 нм без изменения максимума поглощения (рис. 1). Это говорит об образовании комплекса между акролеином и  $\text{A}_2\text{Co}$ . Состав комплекса рассчитан методом «насыщения» и Бента — Френча [8, 9] (рис. 2). В комплексе две молекулы акролеина соединены с одной молекулой  $\text{A}_2\text{Co}$ . Подобные данные получены также при изучении водных растворов акролеина и  $\text{A}_2\text{Co}$  (максимум поглощения в области 209 и 290 нм соответственно) (рис. 1). При добавлении акролеина к раствору  $\text{A}_2\text{Co}$  исчезает поглощение  $\text{A}_2\text{Co}$ , но проявляется новая полоса с максимумом поглощения 269 нм (рис. 1, кривая 3), интенсивность которой увеличивается во времени до определенного предела, затем остается постоянной. Таким образом, между акролеином и  $\text{A}_2\text{Co}$  и в водной среде образуется комплекс, состав которого идентичен полученному в спиртовом растворе. Образование комплекса происходит, очевидно, замещением гидратной воды



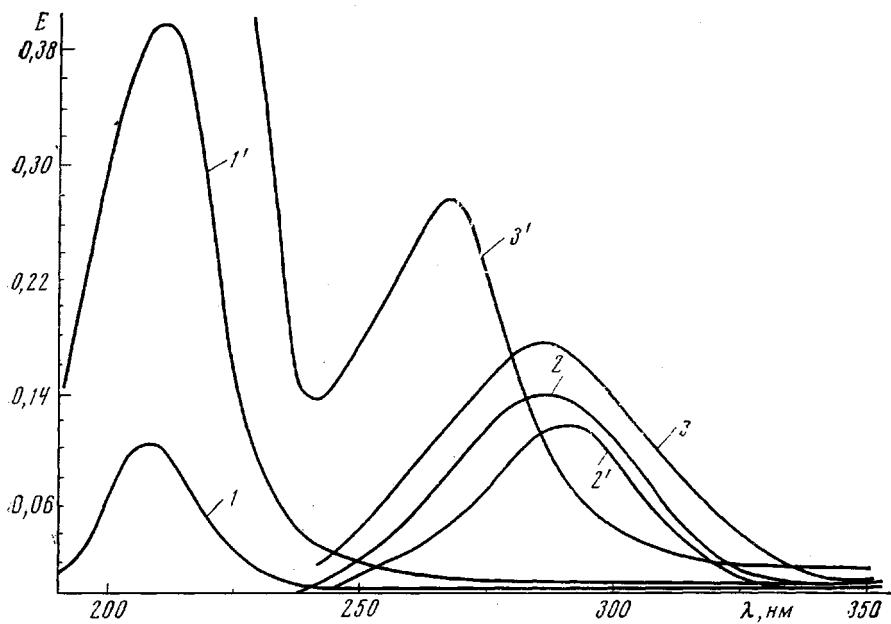


Рис. 1. УФ-спектры, полученные в спиртовой (1—3) и водной (1'—3') среде:  
1, 1' — акролеин, 2, 2' —  $A_2Co$ , 3, 3' — смесь акролеин —  $A_2Co$  ( $c_{A_2Co} = 0,004$  и  
0,002 моль/л соответственно, длина кюветы 0,01 см)

Полученные результаты можно рассматривать как установление факта взаимодействия акролеина и  $A_2Co$  в процессе полимеризации без циклогексанона.

При использовании растворов в циклогексаноне, из-за того, что ЦГ поглощает в области 310 нм, не удалось получить спектр акролеина, а поэтому оказалось сложнее интерпретировать результаты. В УФ-спектре  $A_2Co$  в ЦГ наблюдается поглощение в области 335 нм, причем, интенсивность полосы медленно уменьшается во времени, свидетельствуя этим о взаимодействии  $A_2Co$  с ЦГ. Следует сказать, что изучение взаимодействия  $A_2Co$  с ЦГ в отдельно проведенных опытах показало малую скорость такого взаимодействия в сравнении со скоростью полимеризации. При добавлении к раствору  $A_2Co$  в ЦГ акролеина наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области 335 нм. Следовательно, в этой системе помимо взаимодействия  $A_2Co$  с циклогексаноном и  $A_2Co$  с акролеином

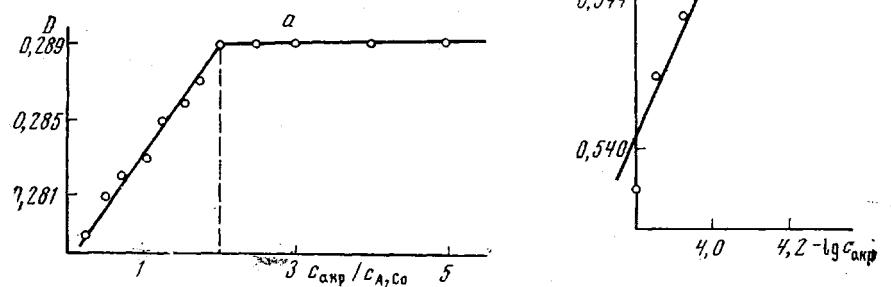


Рис. 2. Определение состава комплекса акролеин —  $A_2Co$  в спиртовой среде  
методом «насыщения» (а) и методом Бента — Френча (б)

(по аналогии со спиртово-водными растворами) следует говорить о взаимодействии акролеина с ЦГ. К сожалению, из-за особенностей УФ-поглощения ЦГ методом УФ-спектроскопии не удалось получить прямого подтверждения этого взаимодействия.

Методом ЭПР (способом «радикальной ловушки») получена дополнительная информация, уточняющая данные УФ-спектроскопии. По этому методу радикальные процессы в полимеризующейся системе могут быть зафиксированы по изменению концентрации стабильного радикала (СР), введенного в систему для связывания возможных нестабильных радикалов. В качестве стабильного радикала использовали нитроксильный радикал. Кривые, демонстрирующие скорость изменения концентрации СР в исследуемых системах, приведены на рис. 3. В чистом ЦГ при 50° в течение суток не отмечено уменьшения концентрации СР. В системе А<sub>2</sub>Со — ЦГ концентрация свободных радикалов уменьшается во времени, но очень незначительно (кривая 4). Нестабилизированный акролеин при стоянии самопроизвольно полимеризуется, и образование полимера, выпадающего в осадок, происходит очень быстро. Если к нестабилизированному акролеину добавить СР — нитроксильный радикал,—то как при комнатной температуре, так и при 50° происходит уменьшение концентрации СР, однако акролеин при этом не полимеризуется. Это и понятно, так как самопроизвольная полимеризация акролеина является свободно-радикальным процессом и введенные стабильные радикалы ингибируют полимеризацию. В том случае, когда исследовали систему акролеин — ЦГ (кривая 2), отмечены быстрое уменьшение концентрации СР при 50° и одновременная быстрая полимеризация акролеина. Очевидно, в системе акролеин — ЦГ происходит образование дополнительных активных центров, инициирующих полимеризацию акролеина. Такой же вывод напрашивается при сравнении системы акролеин — А<sub>2</sub>Со и акролеин — А<sub>2</sub>Со — ЦГ. В первом случае (кривая 3) концентрация СР уменьшается очень незначительно и параллельно идет полимеризация акролеина. По-видимому, здесь стабильный радикал ингибирует самопроизвольную полимеризацию акролеина, а А<sub>2</sub>Со инициирует полимеризацию по ионному механизму. Во втором случае, т. е. в присутствии ЦГ, происходит мгновенное (кривая 1) расходование нитроксильного радикала и быстрое образование полиакролеина. Процесс образования свободных радикалов в этой системе ускоряется А<sub>2</sub>Со.

- Из экспериментальных наблюдений можно сделать следующие выводы.
1. В отсутствие циклогексанона акролеин в присутствии А<sub>2</sub>Со полимеризуется по ионному механизму (см. формулу стр. 844).
  2. В среде циклогексанона акролеин полимеризуется по радикальному механизму. Полимеризации предшествует ориентация молекул акролеина ацетилацетонатом Со(II). Инициаторами полимеризации являются свободно-радикальные продукты, образующиеся при взаимодействии акролеина

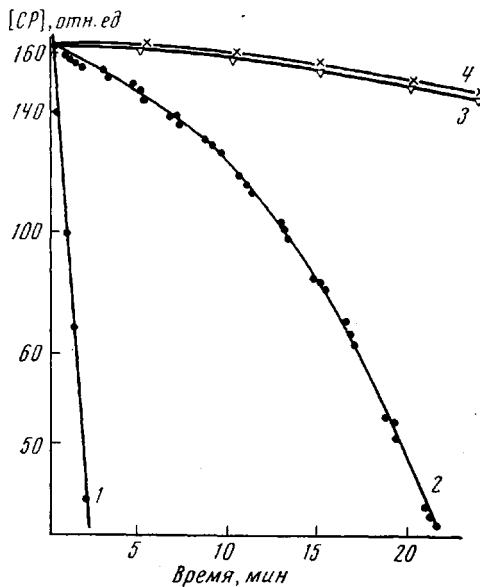
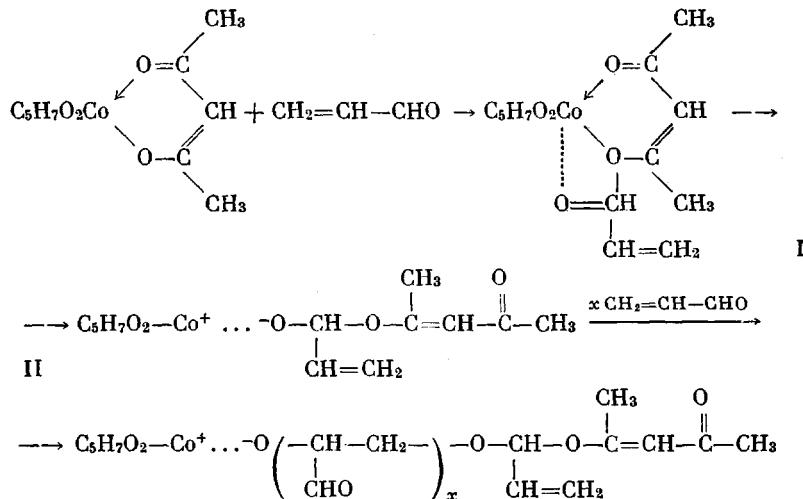


Рис. 3. Кривые изменения концентрации стабильного радикала во времени:

1 — смесь акролеин — ЦГ — А<sub>2</sub>Со, 2 — акролеин — ЦГ, 3 — смесь акролеин — А<sub>2</sub>Со, 4 — смесь А<sub>2</sub>Со — ЦГ.



с ЦГ и отчасти  $A_2Co$  с циклогексаноном. Радикальный процесс протекает быстро, поэтому ионный механизм не реализуется.

Иркутский институт органической химии СО АН ССР

Поступила в редакцию  
17 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. N. Ferrar, Proc. Roy. Soc., 321, 425, 1971.
2. Д. Итакура, Х. Танака, Х. Ито, Коге Кагаку Дзасси, 70, 1227, 1967.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., A13, 1018, 1971.
4. Т. Оцу, Коге Кагаку Дзасси, 72, 1857, 1969.
5. Ю. Л. Спирин, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., B10, 378, 1968.
6. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Л. М. Антоник, Изв. СО АН ССР, серия химич., 1972, вып. 2, 108.
7. И. П. Чихачева, С. Д. Ставрова, Е. П. Цетлин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A14, 740, 1972.
8. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа, «Химия», 1972, стр. 190, 197.
9. F. Gach, Mh. Chem., 21, 89, 1900.

УДК 541.64 : 536.2

#### ОБ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк*

Гетерогенная полимерная система является теплофизически неоднородной средой, однако в подавляющем большинстве случаев ее можно представить как составленную из теплофизически однородных подсистем. В пределах каждой такой подсистемы коэффициент теплопроводности  $\lambda$  сохраняет постоянное значение, которое претерпевает скачкообразное изменение при переходе границы между подсистемами.

Будем считать, что теплообмен между подсистемами осуществляется путем контактной теплопроводности. Причем теплопроводность в гетерогенной системе обусловливается двумя основными органически связанными