

УДК 541(64+14):547.315.2

**РОЛЬ ДОНОРНО-АКЦЕНТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
В ФОТО- И ЭЛЕКТРОИНИЦИИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОПРЕНА С МОНОЭФИРАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Андрей К., Муска Г.

Исследованы некоторые закономерности фото- и электроинициированной сополимеризации изопрена с монобутилмалеатом в присутствии хлористого цинка при 15–30°. На основании анализа структуры сополимеров (1:1) и порядка соединения звеньев в цепи сделано предположение об образовании сомономерами донорно-акцепторного комплекса.

В проведенных до сих пор работах по радикальной сополимеризации изопрена различными моноэфирами малеиновой кислоты [1, 2] были выявлены основные кинетические аспекты реакции при низких и высоких конверсиях и отклонения этих систем от классических уравнений сополимеризации, установлены некоторые закономерности между структурой и активностью мономеров.

Основной характеристикой радикальной сополимеризации этих систем является существенная склонность к регулярному чередованию звеньев сомономеров в цепи. В предыдущих работах [3, 4] эта склонность объяснена механизмом, предполагающим образование и участие в реакции донорно-акцепторного соединения. В качестве методов инициирования полимеризации и сополимеризации многих систем, образующих донорно-акцепторные комплексы, применяли как фото-, так и электроинициирование [5—9].

В настоящей работе получены новые данные по фото- и электроинициированной сополимеризации изопрена с монобутилмалеатом, являющиеся новым доказательством образования между мономерами донорно-акцепторного комплекса.

Фотосополимеризацию в массе изопрена с монобутилмалеатом проводили в азотной среде с использованием источника УФ-излучения (лампа со ртутными парами мощностью 125 Вт) при определенных температурах.

В ампулу помещали два мономера (изопрен 99%-ной чистоты фирмы «Schuhardt») и монобутилмалеат (d_{20}^{20} 1,4560, показатель кислотности 326,7–327,2) и врашали под излучением со скоростью 100 об/мин.

Электроинициированную сополимеризацию проводили на установке, изображенной на рис. 1.

Платиновые электроды идентичны, их размеры составляют $3,5 \times 1,5$ см, а расстояние между ними 3,5 см.

Реакцию осуществляли с использованием источника постоянного тока (DC Power Supply Tesla, модель BM 208, 0–500 мА и 0–500 В), а в качестве катализатора использовали хлористый цинк (Merck), осущененный при температуре выше 140°.

Сополимер выделяли осаждением смесью метanol – вода или петролейным эфиром, предварительно прошедшими вакуумную очистку или осушку при температуре ниже 40°.

Зависимость конверсии от соотношения двух мономеров при фотосополимеризации изопрена с монобутилмалеатом представлена на рис. 2.

Наибольшая скорость сополимеризации наблюдается при мольном соотношении мономеров 1:1. В табл. 1 показано, как влияют добавки хлористого цинка и хлористого алюминия на реакцию фотосополимеризации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фотосополимеризация под действием УФ-облучения ускоряется в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$.

Рис. 1. Установка электроинициированной сополимеризации: 1 – полимеризационная колба, 2 – термостат, 3 – платиновые электроды, 4 – термометр, 5 – мешалка, 6 – ходильник, 7 – источник тока

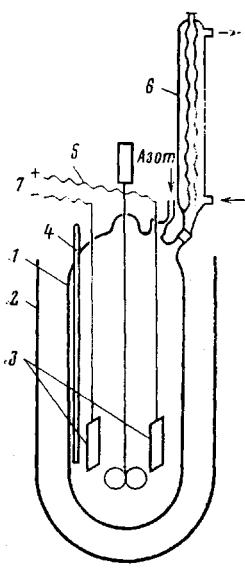


Рис. 1

Рис. 2. Влияние соотношения мономеров на конверсию в процессе фотосополимеризации изопрена монобутилмалеатом при 26°

Рис. 3. Зависимость конверсии от мольного соотношения изопрена: монобутилмалеат при электроинициированной сополимеризации. $[ZnCl_2] = 0,0196$ моля; время 3 ч; ток 5 мА

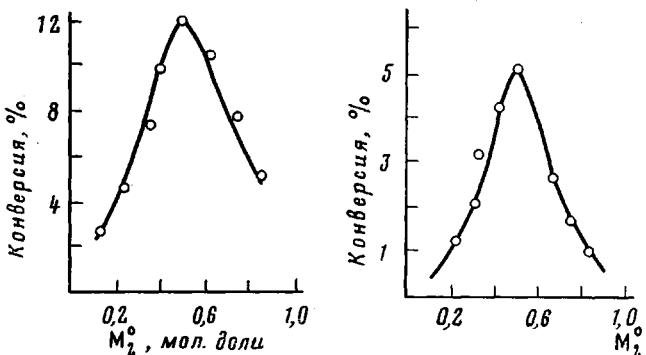


Рис. 2

Рис. 3

Во всех случаях, состав сополимеров является постоянным (С 64,90 и Н 8,50 %) и соответствует чередующемуся сополимеру; сополимеры, полученные в присутствии $AlCl_3$, обладают сетчатой структурой.

Результаты электроинициированной сополимеризации изопрена с монобутилмалеатом в присутствии $ZnCl_2$ и без него представлены в табл. 2.

Как видно, только смесь двух мономеров приводит к получению сополимера в процессе электроинициирования и при этом реакция сополимеризации ускоряется добавкой хлористого цинка. Конверсия в сополимер возрастает с повышением концентрации $ZnCl_2$.

Зависимость конверсии в сополимер от мольного соотношения мономеров изображена на рис. 3.

Можно заметить, что как при электроинициированной, так и при фотосополимеризации скорость реакции достигает максимума при мольном соотношении мономеров 1 : 1.

Состав сополимера сохраняется постоянным и не изменяется с изменением мольного соотношения мономеров (табл. 3).

Таблица 1

Фотосополимеризация изопрена с монобутилмалеатом при УФ-облучении в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$
(Количество каждого мономера 28 ммоль, количество хлорида металла 0,73 ммоль, температура реакции 24°)

Хлорид ме- тала	Время реак- ции, ч	Конверсия, %	Элементный ана- лиз *, %	
			С	Н
–	3	5,80	–	–
–	5	8,00	65,03	8,35
$ZnCl_2$	3	8,00	–	–
$ZnCl_2$	5	14,04	64,90	8,45
$AlCl_3$ **	3	7,10	–	–
$AlCl_3$ **	5	22,90	64,98	8,37
$AlCl_3$ ** (7,3 ммоль)	5	26,59	–	–

* Теоретические значения С и Н для чередующегося сополимера изопрен – монобутилмалеат, %: С 64,95; Н 8,38.

** Сильно сетчатый сополимер.

Таблица 2

**Электроинициированная сополимеризация изопрена с
монобутилмалеатом**
(Количество каждого мономера 0,392 моля)

ZnCl ₂ , моли	T°	Ток, мА	Время, ч	Конверсия, %
—	15	—	1	—
—	15	0,1	1	—
—	15	0,5	3	1,10 *
—	25	0,5	3	1,30
0,0392	15	5,0	3	4,55 **
0,0392	25	5,0	3	9,25
0,0196	15	5,0	3	3,55
0,0098	15	5,0	3	2,43
0,0049	15	5,0	3	2,10

* $[\eta] = 480 \text{ см}^3/\text{г}$.

** $[\eta] = 0,750 \text{ см}^3/\text{г}$ (МЭК, 20°).

Таблица 3

**Влияние мольного соотношения мономеров на состав
сополимеров при электроинициировании**

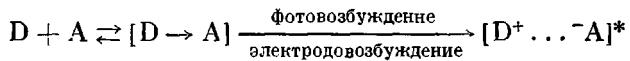
Мольное соотношение изопрен : монобутилмалеат	Конверсия, %	Элементный анализ, %	
		C	H
1 : 1	4,58	65,03	8,30
2 : 1	2,07	64,80	8,45
3 : 1	1,33	64,56	8,60
4 : 1	3,86	63,98	8,29
1 : 2	3,06	64,61	8,80
1 : 3	2,13	64,59	8,50
1 : 4	1,02	64,75	8,67

Примечание. Вычисленный состав для чередующегося сополимера изопрен — монобутилмалеат, %: C 64,95; H 8,38.

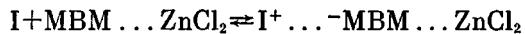
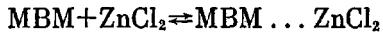
Элементный анализ показывает, что во всех случаях образуется чередующийся сополимер.

Из представленных результатов вытекает идентичность двух видов инициирования сополимеризации изопрена с монобутилмалеатом. Как в одном, так и в другом случае образуются чередующиеся сополимеры независимо от состава мономерной смеси. Достижение максимальной скорости сополимеризации при мольном соотношении 1 : 1 можно объяснить образованием и участием в реакции донорно-акцепторного комплекса.

Вероятно, сополимеризация инициируется фото- или электродовозбуждением донорно-акцепторного комплекса, образующегося между мономерами.



Ускорение фото- и электроинициированной сополимеризации при добавлении кислот Льюиса становится ясным, если допустить, что донорно-акцепторный комплекс облегчает координацию моноэфира с хлоридом металла через карбонильную группу



Таким образом, происходит смещение электронов на двойную связь монобутилмалеата, что увеличивает его акцепторную способность по отношению к молекуле изопрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nanu I., Andrei C.* Rev. Roumaine Chim., 1970, v. 15, p. 1883; 1971, v. 16, p. 75; 1972, v. 17, p. 741, 1043; 1974, v. 19, p. 115.
2. *Nanu I., Andrei C.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 231.
3. *Andrei C., Nanu I.* Rev Roumaine Chim., 1974, v. 19, p. 1535.
4. *Nanu I., Andrei C., Hogeal I.* Bull. St. si Tehn. IPT, 1974, t. 19(33), № 1, p. 131.
5. *Phillips D. C., Smith J. D. B., Davies D. H. J.* Polymer Sci., 1972, v. 10, p. 3267.
6. *Phillips D. C., Davies D. H., Smith J. D. B.* Makromolek. Chem., 1973, v. 169, p. 177.
7. *Funt B. L., Rybicky J. J.* Polymer Sci. A, 1971, v. 10, p. 1441.
8. *Gaylord N. G., Dikit S. D., Patnaik B. K. J.* Polymer Sci. B, 1971, v. 9, p. 927.
9. *Furukawa J., Kobayashi E., Iseda Y. J.* Polymer Sci. B, 1970, v. 8, p. 47.

Нефтехимический комбинат,
Румыния

Поступила в редакцию
14.XI.1980

ROLE OF DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES IN PHOTO- AND ELECTRO-INITIATED COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH MONOESTERS OF MALEIC ACID

Andrei C., Musca G.

Summary

Some regularities of photo- and electro-initiated copolymerization of isoprene with monobutyl maleate in the presence of zinc chloride in the 15-30° temperature range have been studied. On the basis of analysis of the structure of copolymers (1:1) and units distribution in the chain the formation of donor-acceptor complex is proposed.