

**СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОЙ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
И ПРОПИЛЕНА**

A. Д. Степухович, В. А. Улицкий

Несмотря на большое практическое значение полиэтилена и полипропилена в химии пластиков и народном хозяйстве, процесс их полимеризации изучен недостаточно [1]. Это относится прежде всего к кинетическим характеристикам процесса молекулярной и радикальной полимеризации этилена и пропилена. В частности, неизвестны стерические факторы реакций роста, передачи и обрыва полимерной цепи в радикальном или молекулярном механизме.

Для различных случаев радикальной полимеризации принимают, что «скорость присоединения мономера к полимерному радикалу не зависит от длины его цепи» [2]. Это положение нуждается в обосновании. В особенности интересными являются изменения стерического фактора реакции роста полимерной цепи на начальных стадиях, поскольку при малой энергии активации роста цепи значением стерических факторов определяется реакционная способность полимерных радикалов.

С другой стороны, известно, что молекулы некоторых непредельных соединений в отсутствие инициаторов или катализаторов полимеризуются только до димеров, а далее процесс полимеризации практически останавливается или идет очень трудно [3]. Недостаточно освещен вопрос и о конкуренции процессов радикальной и молекулярной полимеризации, в частности, соотношение обоих механизмов в процессах полимеризации этилена и пропилена.

Представляется, что все эти вопросы могут найти более глубокое истолкование с точки зрения концепции стерических препятствий, развитой одним из нас для низкомолекулярных соединений и радикалов [4].

Ниже приведены результаты расчета стерических факторов реакций роста цепи радикальной и молекулярной полимеризации этилена и пропилена на первых звеньях цепи по разработанному ранее методу [4, 5].

На схемах 1, 2, 3 изображены геометрические конфигурации частиц в молекулярной и радикальной полимеризации этилена и радикальной полимеризации пропилена на начальной стадии роста цепи (до тримера включительно). Общим для конфигураций, принятых при расчетах активированных комплексов, является предположение о том, что строение их сходно со строением конечных продуктов. Что касается строения продуктов реакции, то, согласно рентгенографическим данным, молекулы их построены подобно парафиновым углеводородам с зигзагообразно вытянутой цепью. Первичным продуктом бимолекулярного соединения этилена является, по-видимому, бутен-1, структура которого и частоты нормальных колебаний хорошо известны [6].

Для вычисления ротационных сумм состояний предварительно рассчитывали координаты атомов реагентов и активированных комплексов, а затем находили произведения главных моментов инерции по известным формулам [7]. Колебательные суммы состояний и экспонент вычисляли путем непосредственной подстановки соответствующих частот [6] в формулу для

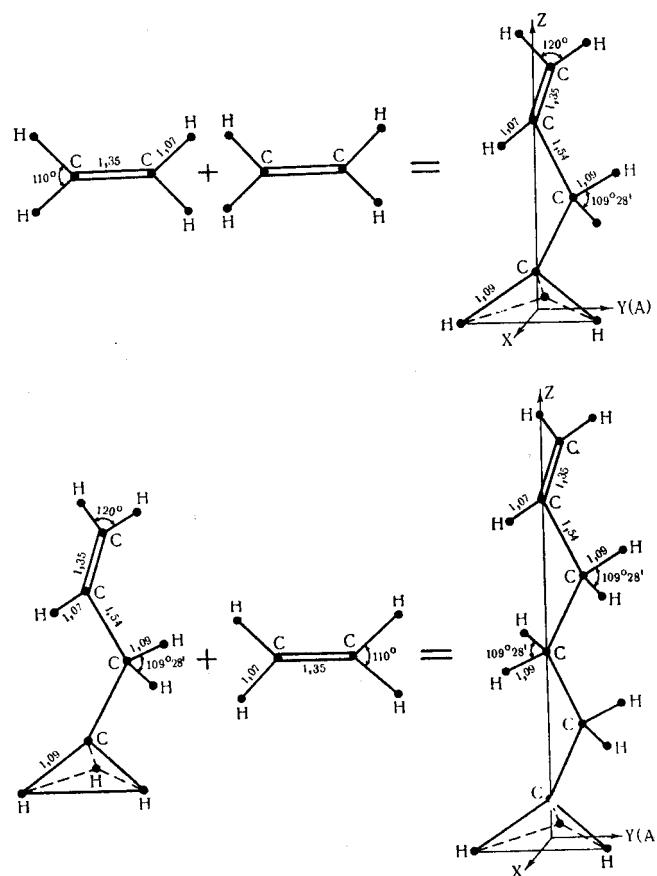


Схема 1

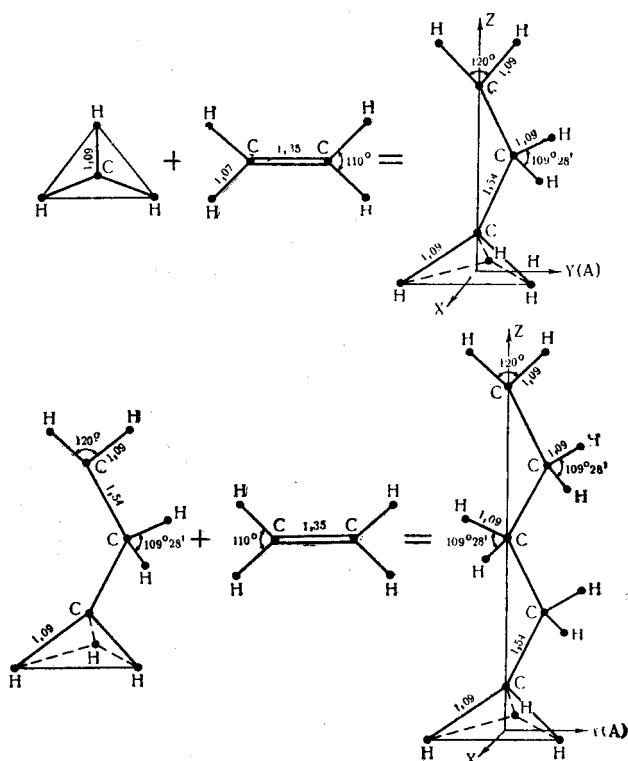


Схема 2

вибрационной суммы состояний [8] и соответствующее выражение, стоящее под знаком экспоненты. Вычисления колебательных сумм состояний радикалов и активированных комплексов в случае реакций радикальной полимеризации этилена и пропилена производили на основе прежних предположений [5, 9], поскольку соответствующие спектроскопические данные для них неизвестны. Ротационные суммы вычисляли на основе принятых геометрических конфигураций. Результаты этих вычислений сведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения стерических факторов реакций, вычисленные, на основе данных табл. 1, по формуле (1).

$$s = \gamma \frac{kT}{hZ} \cdot \frac{Q_{A \dots B}^*}{Q_A Q_B} \exp \left[-\frac{1}{2} + T \frac{d}{dt} \ln \left(T \frac{Q_{A \dots B}^*}{Q_A Q_B} \right) \right]. \quad (1)$$

Приведенные в табл. 2 значения стерических факторов реакций начальной полимеризации этилена и пропилена по молекулярному и радикальному механизмам позволяют сделать некоторые заключения. При молекулярной

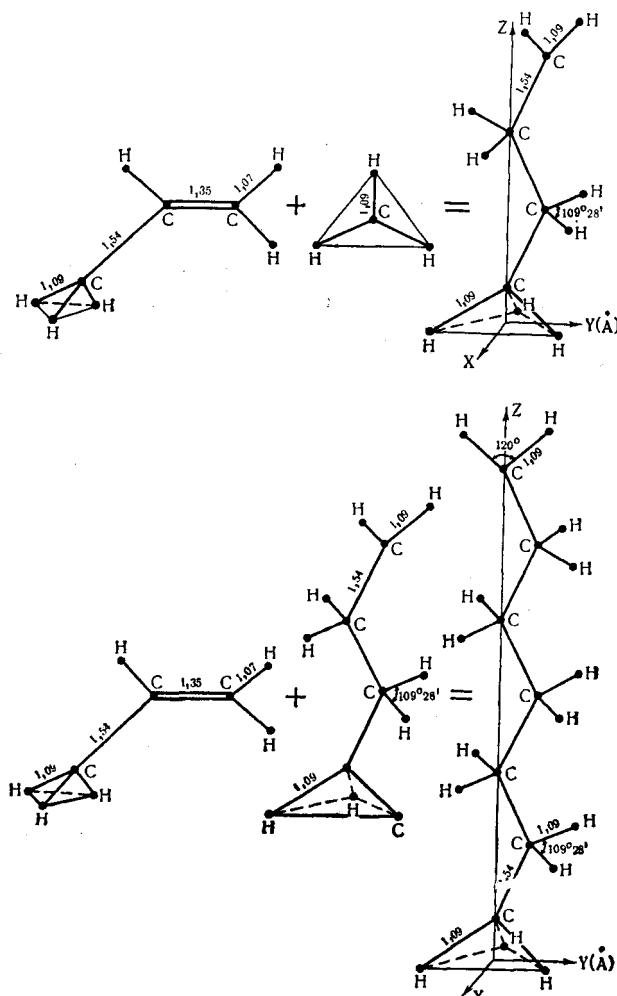


Схема 3

полимеризации этилена (600°K) реакция образования димера характеризуется значением стерического фактора 10^{-2} ($1,3 \cdot 10^{-2}$). Присоединение следующей молекулы к димеру (образование тримера) происходит при резком уменьшении стерического фактора ($4,2 \cdot 10^{-6}$). С дальнейшим присоединением молекул мономера стерический фактор практически не изменяется ($3 \cdot 10^{-6}$).

Таблица 1

Значения величин, необходимых для вычисления стерических факторов реакций полимеризации этилена и пропилена (900° К)¹

Частицы	$d \cdot 10^8$	$Z \cdot 10^9$	g	σ	$I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot 10^{120}$	Q_r	Q_v	$Q_t \cdot 10^{-27}$	Экспонент
Молекулярная полимеризация этилена									
C_2H_4	4,9	0,64	1	4	5631	3520	4,74	0,715	10
$(C_4H_8)^*$	—	—	1	1	$10 \cdot 4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^3$	2	—
C_4H_8	6,5	1,06	1	1	$10 \cdot 4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^3$	2	3,3
$(C_6H_{12})^*$	—	—	1	1	$28 \cdot 6 \cdot 10^6$	$10,5 \cdot 10^5$	$1,32 \cdot 10^5$	3,7	—
C_6H_{12}	8	1,25	1	1	$28 \cdot 6 \cdot 10^6$	$10,5 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	3,7	3,6
$(C_8H_{16})^*$	—	—	1	1	$42 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^7$	5,6	—
C_8H_{16}	9,5	1,55	1	1	$42 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^7$	5,6	3
$(C_{10}H_{20})^*$	—	—	1	1	$940 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^9$	7,9	—
Радикальная полимеризация этилена									
CH_3	4	0,9	2	6	29,8	905	1,5	0,304	1,3
C_2H_4	4,9	—	1	4	5631	3520	4,74	0,715	—
$(C_5H_7)^*$	—	—	2	1	$28 \cdot 10^4$	10^5	$0,46 \cdot 10^2$	1,35	—
C_5H_7	6	1,12	2	1	$28 \cdot 10^4$	10^5	$0,54 \cdot 10^2$	1,35	0,64
$(C_6H_{11})^*$	—	—	2	1	$9 \cdot 6 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^5$	$0,9 \cdot 10^3$	2,9	—
C_6H_{11}	7	1	2	1	$9 \cdot 6 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^3$	2,9	0,61
$(C_7H_{15})^*$	—	—	2	1	$89 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$	4,8	—
C_7H_{15}	9	1,5	2	1	$89 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^6$	$2,12 \cdot 10^4$	4,8	0,61
$(C_9H_{19})^*$	—	—	2	1	$5 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^6$	$3,62 \cdot 10^6$	6,9	—
Радикальная полимеризация пропилена									
CH_3	4	1,14	2	6	29,8	905	1,5	0,304	0,3
C_3H_6	6	—	2	1	$1,13 \cdot 10^5$	$6,53 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^2$	1,3	—
$(C_4H_8)^*$	—	—	2	1	$2 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^2$	2,06	—
C_4H_8	6,5	1,2	2	1	$2 \cdot 10^6$	$2,76 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^2$	2,06	0,1
$(C_5H_{11})^*$	—	—	2	1	$89 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$	4,8	—
C_7H_{15}	9	1,52	2	1	$89 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^6$	$2,12 \cdot 10^4$	4,8	0,1
$(C_{10}H_{21})^*$	—	—	2	1	$11,5 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	8,1	—

¹ Z — число столкновений, рассчитанное на одну частицу, d — газокинетические попечники частиц, g — статистические веса, σ — числа симметрии, $I_1 \cdot I_2 \cdot I_3$ — произведения главных моментов инерции реагирующих частиц и активированных комплексов, Q_r , Q_v , Q_t — значения их ротационных, вибрационных и трансляционных сумм состояний. Активированный комплекс отмечен звездочкой, например $(C_4H_8)^*$.

Таблица 2

Стерические факторы реакций полимеризации этилена и пропилена, рассчитанные по формуле (1) [4]

Реакции (при $\gamma = 1$)	$s \text{ } 300^\circ \text{ K}$	$s \text{ } 600^\circ \text{ K}$	$s \text{ } 900^\circ \text{ K}$
$H_2C_4 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_4H_8$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$C_4H_8 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightleftharpoons C_8H_{16}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
$C_8H_{16} + C_2H_4 \rightleftharpoons C_{10}H_{20}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_7$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$C_3H_7 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_5H_{11}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$C_5H_{11} + C_2H_4 \rightleftharpoons C_7H_{15}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
$C_7H_{15} + C_2H_4 \rightleftharpoons C_9H_{19}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_6 + CH_3 \rightleftharpoons C_4H_8$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
$C_4H_8 + C_3H_6 \rightleftharpoons C_7H_{15}$	$9,4 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$C_7H_{15} + C_3H_6 \rightleftharpoons C_{10}H_{21}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}

При радикальной полимеризации стерический фактор начала роста цепи с участием CH_3 -радикалов имеет величину порядка 10^{-4} ($8,4 \cdot 10^{-5}$). С дальнейшим присоединением этилена к пропильному радикалу величина его изменяется почти на два порядка ($8,4 \cdot 10^{-7}$). Однако в реакции при-

соединения этилена к амильным радикалам стерический фактор уменьшается гораздо менее значительно. Присоединение этилена к гексильному радикалу сопровождается уже совсем незначительным изменением его.

Таким образом, стерический фактор реакции роста цепи в молекулярной и радикальной полимеризации этилена сильно уменьшается лишь на начальных этапах реакции полимеризации, а затем образование тримера, тетрамера и т. д. происходит при постоянном значении стерического фактора. Аналогичные соотношения наблюдаются и в реакции радикальной полимеризации пропилена, в которой стерические факторы начального роста цепи имеют особенно низкие значения (10^{-7} — 10^{-10}).

Мы убедились также в том, что ошибки расчета, обусловленные неопределенностью геометрических конфигураций, в переходном состоянии не влияют на заключение о низких значениях величин стерических факторов.

Сравнение значений стерических факторов для радикальной и молекулярной полимеризации показывает, что в равных условиях протекания конкурентные отношения между полимеризацией, протекающей по двум различным механизмам, складываются в пользу радикальной полимеризации: последняя должна преобладать в силу низкой величины энергии активации реакции роста цепи (4—6 ккал [2]) по сравнению с таковой для молекулярной полимеризации (38—40 ккал [10]). С другой стороны, высокий стерический фактор реакции димеризации и дальнейшее его резкое падение с переходом к тримерам объясняет то, что молекулярная полимеризация некоторых непредельных соединений зачастую не идет дальше образования димеров.

Тенденция стерических факторов реакции роста цепи принять уже на первых 3—4 звеньях постоянное значение позволяет обосновать эмпирическое положение, принятое в кинетике полимеризационных процессов об одинаковой реакционной способности полимерных радикалов различной длины, образующихся при полимеризации данного мономера.

При оценке реакционной способности полимерных радикалов, как показывает расчет, необходим учет стерических факторов в реакциях их с мономерами. Это относится и к реакциям передачи и обрыва реакционных цепей.

Выводы

1. Стерический фактор реакции образования димера в процессе молекулярной полимеризации этилена, вычисленный по методу переходного состояния, составляет величину порядка 10^{-2} . Образование тримера происходит при резком уменьшении стерического фактора на четыре порядка ($5 \cdot 10^{-6}$). С дальнейшим ростом цепи стерический фактор не изменяется ($3 \cdot 10^{-6}$).

2. Стерический фактор реакции начала роста цепи в процессе радикальной полимеризации этилена с участием CH_3 -радикалов, согласно расчетам, имеет величину порядка 10^{-4} . Реакция присоединения молекулы этилена к пропильному радикалу происходит при уменьшении значении стерического фактора на два порядка (10^{-6}). В последующих реакциях роста цепи — присоединении молекул этилена к амил-*n*-гептил-радикалам — стерический фактор изменяется незначительно ($\sim 10^{-7}$).

3. Стерический фактор реакции начала роста цепи в процессе радикальной полимеризации пропилена с участием CH_3 -радикалов имеет величину порядка $5 \cdot 10^{-7}$. С дальнейшим ростом цепи стерический фактор уменьшается до 10^{-10} и далее практически остается постоянным.

4. Уменьшение стерического фактора реакции роста цепи в процессе молекулярной и радикальной полимеризации этилена особенно резко происходит на стадии образования тримера. Это объясняет тот факт, что полимеризация непредельных молекул нередко задерживается на стадии димеризации (изобутилен и др.).

5. Результаты вычислений показывают, что реакция роста цепи после образования тримера происходит при постоянном и низком значении стерического фактора, т. е., начиная с $n=4-5$, стерический фактор реакции роста цепи не зависит от длины цепи радикала. Это является подтверждением гипотезы одинаковой реакционной способности полимерных радикалов различной длины цепи.

6. Сравнение величин стерических факторов процессов радикальной и молекулярной полимеризации показывает, что в равных условиях проекания радикальная полимеризация должна происходить с большей скоростью, чем молекулярная, ввиду более низкой величины энергии активации реакции роста цепи (4–7 ккал вместо 38 ккал в случае молекулярной полимеризации).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
24 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Успехи химии, 25, 921, 1956.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
3. В. Коршак, К. К. Самилавская, Докл. АН СССР, 59, 497, 1948.
4. А. Д. Степухович, Докл. АН СССР, 92, 127, 1953; Успехи химии, 25, 263, 1956.
5. А. Д. Степухович, Е. И. Этингоф, Докл. АН СССР, 99, 815, 1954.
6. Л. М. Свердлов и др., Оптика и спектроскопия, 5, 354, 1958.
7. В. М. Грязнов, А. В. Фрост, Статистические методы расчета термодинамических величин, М., 1939.
8. С. Глесстон, Теоретическая химия, Изд. ин. лит., 1950.
9. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Ж. физ. химии, 35, 143, 1943.
10. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. ин. лит., 1948.

STERIC FACTORS IN THE RADICAL AND MOLECULAR POLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE

A. D. Stepukhovich, V. A. Ulitskii

S u m m a r y

The method of calculating the steric factors of radical reactions developed by one of us and based on the transition state method has been applied to a calculation of the steric factors of chain growth reactions in the polymerization of ethylene and propylene according to the radical and molecular mechanisms. It has been shown that the steric factors of the beginning of chain growth are of low values (10^{-2} – 10^{-4}), abruptly falling at the stage of trimer formation by several orders of magnitude (3–4). On further growth of the chain the steric factors diminish little, manifesting a tendency to assume constant values. This explains the well known preferential formation of dimers during the polymerization of a number of unsaturated molecular compounds (olefins), and confirms the hypothesis of the equal reactivity of polymer radicals with differing chain lengths ($n > 3$). It has been shown that the advantage of radical over molecular polymerization is almost wholly due to the low value for the activation energy of chain growth.