

Видно, что в принципе стабилизирующее действие регуляторов возрастает в ряду: дикарбоновая кислота < монокарбоновая кислота < диамин < моноамин < амид. Однако абсолютные значения скоростей деполимеризации столь малы, что с практической точки зрения влиянием природы регулятора можно пренебречь. Прямые экспериментальные данные по устойчивости к деполимеризации ПКА, полученные в присутствии регуляторов различной природы [4], хорошо согласуются с этим выводом.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
19 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

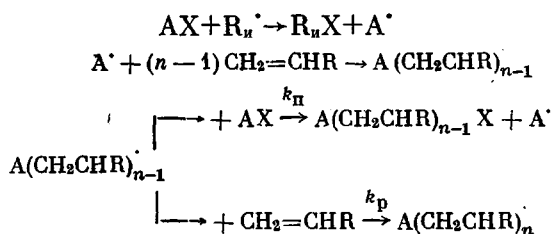
1. Н. Iomoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 94, 1955.
2. Я. Н. Зельцер, Б. П. Мальяров, Укр. химич. ж., 34, 530, 1968.
3. Л. Н. Мизеровский, Высокомолек. соед., А15, 1445, 1973.
4. Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, В. Г. Силантьева, В. М. Харитонов, Высокомолек. соед., А15, 1691, 1973.
5. С. Л. Добычин, Ф. Н. Столярова, Л. В. Кузнецова, Заводск. лаб., 37, 779, 1971.
6. Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, В. М. Крюкова, Химия и химич. технология, 15, 1034, 1972.
7. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 492.

УДК 541.64:547 (539.4+313)

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1-ГЕКСЕНА С ИОДИСТЫМ ФЕНИЛОМ

В. Л. Троянker, В. Я. Кацобашивили

Ранее было показано, что свободно-радикальная теломеризация 1-алкенов с галоидопроизводными алифатических углеводородов приводит, как и в случае этилена, к образованию теломерных продуктов [1-3]. Механизм реакции при этом в основном аналогичен механизму теломеризации этилена



(AX — молекула телогена, $R_n \cdot$ — радикал инициатора).

Вместе с тем механизм реакции 1-алкенов включает стадию передачи цепи через олефин, что приводит к образованию малоактивных радикалов аллильного типа. Этот факт, а также то, что по сравнению с этиленом в случае 1-алкенов цепь продолжают менее реакционноспособные радикалы, приводит, как было показано на примере иодистого этила и четыреххлористого углерода [2], к заметному снижению общей скорости реакции и уменьшению выхода теломеров. Однако в изученных ранее примерах снижение общей скорости сопровождается значительным увеличением констант передачи цепи $C_n = k_n/k_p$ [1].

В данной работе мы исследовали теломеризацию 1-гексена с иодистым фенилом, поведение которого в реакциях такого типа не изучалось.

Иодистый фенил получали из бензола, используя систему I_2 — HIO_3 в качестве иодирующего агента [4]. Получено вещество с т. кип. (73—74°)/10 тор, η^{20} 1,833 (лит. данные т. кип. 188,6°, η^{20} 1,832). Чистота реагента по ГЖХ была не ниже 99,8%.

1-Гексен перед применением ректифицировали на насадочной колонке. Для опытов отбирали фракцию с т. кип. 63,4–63,6°, чистота не ниже 99,6% (хроматографический анализ).

Перекись бензоила (ПБ) перед применением перекристаллизовывали.

Реакцию 1-гексена с иодистым фенилом проводили в ампуле из нержавеющей стали емкостью 30 мл, снабженной запорным вентилем. В ампулу помещали 3,23–7,72 мл иодистого фенила, 17,26–21,78 мл 1-гексена и 0,10–0,15 г ПБ. Ампулу выдерживали в жидкостном термостате при 100° в течение 3–8 час.

Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности. Использовали стальную колонку длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненную целитом-545 с 15% силикона – эластомера Е-301. Температура колонки 200°; расход газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Конверсию телогена рассчитывали по данным хроматографического анализа исходной реакционной смеси и продуктов реакции с предварительной калибровкой детектора по иодистому фенилу. В качестве «внутреннего стандарта» использовали хлорбензол. Температура колонки 120°, детектора 135°, испарителя 165°; скорость газа-носителя – 43 мл/мин.

Теломеризация 1-гексена с иодистым фенилом приводит к образованию теломеров с общей структурной формулой $C_nH_{2n+2}(CH_2CH)_nI$, где n может



достигать больших величин. Однако вследствие высокой температуры кипения определение высших теломеров с $n > 3$ методом ГЖХ невозможно. Типичная хроматограмма реакционной смеси представлена на рисунке. Известно [2, 5], что в теломеризации иодистых алкилов с этиленом и 1-гексеном единственными продуктами реакции являются соединения, образующиеся путем взаимодействия теломерных радикалов с молекулой телогена по связи R—I. Поэтому трудно ожидать образования каких-либо иных продуктов и в случае иодистого фенила. Это позволяет сделать вывод, что пики I–III на хроматограмме, для которых принадлежность к одному гомологическому ряду подтверждается строгой линейной зависимостью логарифма времени удерживания от предполагаемой длины цепи, являются теломерами с вышеупомянутой структурной формулой.

Результаты опытов по теломеризации 1-гексена с иодистым фенилом

Опыт №	Мольное отношение телоген : олефин	Конверсия телогена, мол. %	Продолжительность реакции, часы	Состав смеси теломеров, %				C ₁	C ₂
				n=1	n=2	n=3	высшие теломеры **		
1	0,167		10	49,69	22,70	9,93	17,68	7,11	7,69
2	0,167	0,71	7,5	54,80	21,42	8,82	14,96	9,33	8,58
3	0,167	0,56	6	43,49	23,17	11,3	22,04	5,25	6,29
4	0,250		3	59,98	20,82	7,50	11,70	7,53	7,12
5	0,333		6	57,08	22,54	8,00	12,38	4,60	5,46
6	0,333	0,40	6	69,89	21,03	—	9,08	6,98	—
7	0,592	0,44	8	80,13	15,88	—	3,93	8,06	—
8	0,502	1,05	6	78,80	16,71	—	4,49	7,40	—
9	0,502	0,75	6	76,63	17,93	—	5,44	6,53	—
10	0,166	0,30	4	55,32	22,12	8,57	13,99	9,03	9,52
11	0,166	0,40	4	54,91	21,36	8,79	14,94	9,46	8,61

* Опыты 1–9 проводили при 100°, 10, 11 — при 130°.

** Количество высших теломеров ($n > 3$) определяли по формуле $\Sigma F_{n>3} = (n_2 \cdot n_3) / (n_2 - n_3)$ [5, 6].

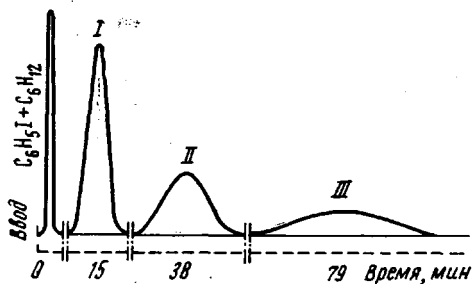
Как видно из таблицы, конверсия иодистого фенила во всех опытах не превышает 1,0 мол. %, что позволяет пренебречь ступенчатым реагированием теломеров [6] и рассчитать «истинные» значения констант передачи

цепи по формуле $C_n = F_n / R \sum_{n+1}^{\infty} F_i$ [5, 6], где R — мольное отношение телоген : олефин; F_n — мольная доля теломера с длиной цепи n .

Интересно отметить, что в теломеризации иодистого фенила, как и в случае иодистых алкилов [5], величина констант передачи цепи не зависит от длины цепи и равна, соответственно, $7,1 \pm 1,3$ при 100° и $9,1 \pm 0,5$ при 130° , что можно объяснить отсутствием в молекуле иодистого фенила полярных заместителей у реакционного центра.

Сравнение полученных результатов с данными по теломеризации 1-гексена с иодистым этилом [2] показывает, что для последнего общая скорость реакции значительно выше. Так, степень превращения иодистого этила за 3,5 часа примерно на порядок выше аналогичной величины для иодистого фенила.

Константы передачи цепи в теломеризации иодистого фенила с 1-гексеном, как и в случае иодистого этила, практически не зависят от температуры. В то же время абсолютная величина констант передачи цепи для иодистого фенила значительно ниже, чем для иодистого этила (для последнего $C_1 \approx C_2 \approx 38 \pm 2,0$ при 100°). Поскольку константы скорости роста в случае иодистых алкилов практически не зависят от строения телогена [6], можно предположить, что снижение величины k_n/k_p при переходе от иодистого этила к иодистому фенилу объясняется меньшей эффективностью последнего как передатчика цепи.



Хроматограмма продуктов теломеризации иодистого фенила с 1-гексеном (опыт 2 в таблице)

Государственный институт азотной промышленности

Поступила в редакцию 26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
2. И. Б. Афанасьев, В. Я. Кацобашвили, Р. Я. Черная, Ж. органич. химии, 3, 1720, 1967.
3. V. Jaacks, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3371, 1965.
4. H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, Liebigs Ann. Chem., 634, 100, 1960.
5. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 8, 282, 1966.
6. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.

УДК 541.64:539

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

С. И. Велиев, Т. П. Санфирова, В. И. Веттегрень

В последнее время большие успехи были достигнуты в изучении атомного механизма разрушения полимеров под грузом. С помощью прямых физических методов было показано, что в нагруженном теле происходит разрыв химических связей в полимерных молекулах и образуются химически активные макрорадикалы [1]. Последние способны вступать в цепные реакции, приводящие к новым химическим соединениям. Например, в работе [2] было обнаружено большое количество таких соединений в