

УДК 541(127+64)

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ  
РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА  
НА МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ**

*Шостенко А. Г., Мышикин В. Е., Ким В.*

Модельной реакцией для изучения механизма и кинетики образования нелинейной структуры полиэтилена низкой плотности служила  $\gamma$ -инициированная радикальная теломеризация этилена бромалканом. Идентификация продуктов реакции показала, что имеет место 1,5-перегруппировка промежуточных алкильных радикалов, сопровождаемая миграцией атома водорода. Подобного рода изомеризация объясняет наличие коротких бутильных и этильных ответвлений в молекулах полиэтилена. Методами конкурентной кинетики найдены константы изомеризации в интервале температур 30–150°, для которых определены параметры уравнения Аррениуса. Полученные данные позволили рассчитать степень разветвления полиэтилена при различных значениях технологических параметров процесса (температуры и давления).

Известно [1], что макромолекулы ПЭ низкой плотности содержат 2–3 длинных ответвления, обусловленных образованием радикальных центров в главной цепи за счет межмолекулярной передачи атома водорода. Но основной вклад в нелинейную структуру ПЭ вносят короткие бутильные и этильные цепочки, число которых находится в пределах 14–50 на 1000 атомов углерода [2]. Отношение  $C_4H_9/C_2H_5$  колеблется от 10/1 до 1/2 [3, 4]. Длинные ответвления в свою очередь могут иметь короткие боковые цепочки, образуя дендритную структуру [5]. Родель предположил [6], что бутильные ответвления образуются за счет внутримолекулярной передачи атома водорода, протекающей через шестичленное циклическое переходное состояние (1,5-миграция атома водорода). Две последовательные 1,5-перегруппировки приводят к тому, что у одного углеродного атома могут находиться две бутильные группы [6]. Наличие этильных ответвлений также объясняют 1,5-перегруппировкой полимерных радикалов [1, 7]. Однако количественные данные о кинетике образования нелинейной структуры ПЭ практически отсутствуют [5].

Исходя из принципа независимого протекания реакций, благоприятную возможность для изучения кинетики элементарных стадий радикальной полимеризации этилена предоставляет  $\gamma$ -инициирования теломеризация этилена с бромалканами. Действие  $\gamma$ -излучения на бромалканы приводит к селективному разрыву связи C–Br [8]. Образующиеся при этом алкильные радикалы присоединяются к этилену, в результате чего воспроизводится весь набор элементарных реакций, характерный для радикальной полимеризации этилена. Применение на стадии инициирования  $\gamma$ -излучения позволяет проводить исследования в широком температурном интервале, так как скорость радиационного инициирования не зависит от температуры. Поскольку при использовании в качестве телогенов бромалканов передача цепи происходит через связь C–Br, то предоставляется исключительная возможность для установления структуры промежуточных радикалов по строению конечных продуктов реакции.

В качестве модельного процесса нами изучена  $\gamma$ -ионизированная радикальная теломеризация этилена с  $n$ -бромдеканом. Методика проведения эксперимента, анализ и идентификация продуктов реакции аналогичны изложенным в работе [9].

Механизм радикальной теломеризации, представляющий собой совокупность реакций иницирования, роста, передачи и обрыва цепи [10], предсказывает появление лишь первичных  $n$ -бромалканов  $T_n^I$  где  $n$  – число присоединенных молекул этилена (табл. 1). Анализ состава про-

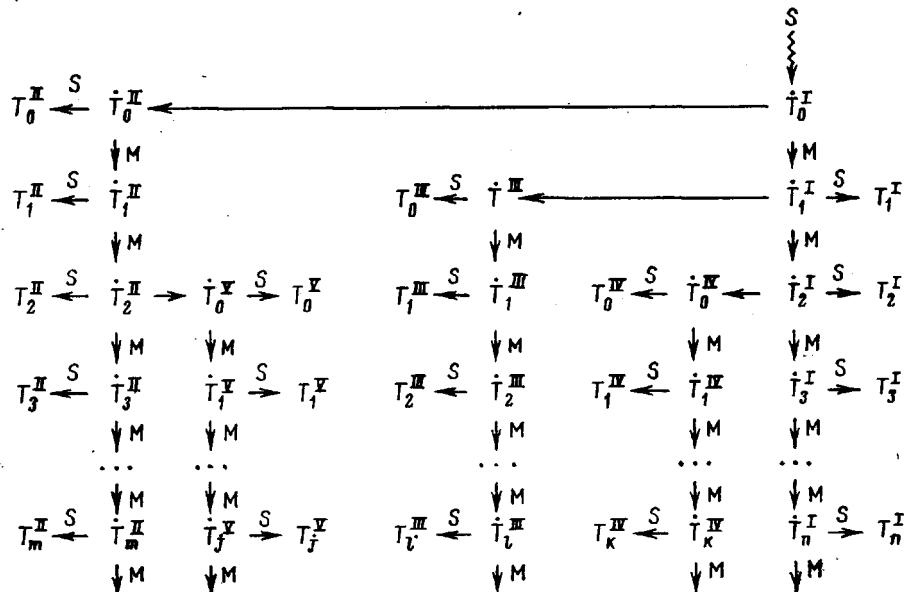


Схема радикальной теломеризации этилена бромдеканом (для простоты в горизонтальных рядах опущено обозначение децильных радикалов как продуктов реакции замещения)

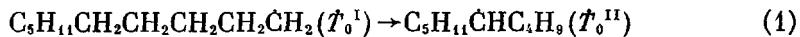
дуктов позволяет предположить следующую схему процесса (рисунок). Образующиеся из бромдекана ( $S$ ) на стадии иницирования  $n$ -децильные радикалы ( $T_0^I$ ) участвуют (помимо реакций, приводящих к возникновению продуктов  $T_n^I$ ) во внутримолекулярной передаче цепи с миграцией

Таблица 1

Состав продуктов теломеризации этилена бромдеканом

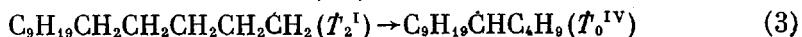
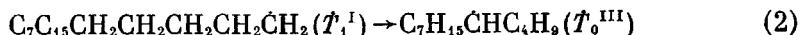
Ряд, №	Общие формулы теломеров	Условные обозначения теломеров
I	$C_{10}H_{21}-(C_2H_4)_n-Br$ ( $n=1-4$ )	$T_n^I$
II	$(C_5H_{11})(C_4H_9)CH-(C_2H_4)_m-Br$ ( $m=0-3$ )	$T_m^{II}$
III	$(C_7H_{15})(C_4H_9)CH-(C_2H_4)_l-Br$ ( $l=0-2$ )	$T_l^{III}$
IV	$(C_9H_{19})(C_4H_9)CH-(C_2H_4)_k-Br$ ( $k=0-1$ )	$T_k^{IV}$
V	$(C_5H_{11})(C_4H_9)_2C-(C_2H_4)_j-Br$ ( $j=0-1$ )	$T_j^V$

атома водорода из положения 5 относительно радикального центра в положение 1 по реакции



Взаимодействие радикалов  $T_0^{II}$  с бромдеканом приводит к образованию 5-бромдекана ( $T_0^{II}$ ), а участие этих радикалов в последовательности реакций роста и передачи цепи дает ряд продуктов  $T_m^{II}$  (табл. 1, рисунок).

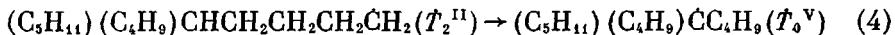
1,5-Перегруппировка додецильных ( $T_1^I$ ) и тетрадецильных ( $T_2^I$ ) радикалов, получающихся при взаимодействии децильных радикалов соответственно с одной и двумя молекулами этилена, приводит к образованию радикалов  $T_0^{III}$  и  $T_0^{IV}$



При участии двух последних радикалов в реакции передачи цепи получаются соответственно 5-бромдодекан ( $T_0^{III}$ ) и 5-бротетрадекан ( $T_0^{IV}$ ). В дальнейшем из радикалов  $T_0^{III}$  и  $T_0^{IV}$  возникают продукты  $T_1^{III}$  и  $T_1^{IV}$  (табл. 1, рисунок).

Неделек и Лефорт [11] впервые обнаружили протекание 1,5-перегруппировки алкильных радикалов в жидкой фазе, образующихся при разложении гидроперекисей. В работе [9] показано, что при теломеризации этилена с бромэтаном также имеет место 1,5-перегруппировка радикалов. Поскольку 1,5-миграция атома водорода осуществляется через циклическое шестичленное переходное состояние, то становится понятным отсутствие пропильных и амильных заместителей, образование которых связано соответственно с пяти- и семичленными переходными состояниями, характеризующимися напряжением связей в цикле.

После присоединения к радикалу  $T_0^{II}$  двух молекул этилена (рисунок) создаются условия для повторной перегруппировки с образованием третичного радикала  $T_0^V$  по реакции



Взаимодействие радикалов  $T_0^V$  с бромдеканом приводит к образованию 5-бром-5-бутилдекана ( $T_0^V$ ), а участие их в реакциях роста с последующей передачей цепи дает ряд продуктов  $T_1^V$  (табл. 1, рисунок). Очевидно, что реакция (4) приводит к возникновению двух бутильных групп у одного углеродного атома, что согласуется с предположением Роеделя [6]. Подобного рода процессы, в результате которых первичные радикалы изомеризуются в третичные через шестичленное переходное состояние, принято называть *b3p*-процессами [12]. Аналогично превращение первичных радикалов во вторичные (реакции (1) – (3)) называют *b3p*-процессами [12].

Данные по выходу продуктов реакции позволили рассчитать методами конкурентной кинетики отношение констант скорости конкурирующих реакций изомеризации и роста цепи (так называемые константы изомеризации [13]). Результаты расчетов, усредненные по данным 3–4-х опытов, приведены в табл. 2. При сравнении полученных данных с результатами по теломеризации этилена бромэтаном [9] видно, что константы изомеризации процесса *b3p* практически не зависят от вида изомеризующегося радикала  $RCH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2$  начиная с  $R \geq C_5H_{11}$ . Поэтому предоставляется возможность использовать найденные значения констант изомеризации для описания процесса перегруппировки полимерных радикалов. В табл. 2 приведены также параметры уравнения Аррениуса для констант изомеризации, найденные из температурной зависимости последних.

Промышленный процесс получения ПЭ низкой плотности проводят обычно при давлениях 1500–2500 *at* и температурах 100–200°. Давление практически не влияет на константу скорости мономолекулярного процесса изомеризации ( $\Delta v_{a3}^{\neq} \approx 0$ ) [5], но оказывает значительное воздействие на константу скорости роста цепи. Изменение активационного объема для реакции роста составляет  $\Delta v_p^{\neq} = -20,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  [5, 14], следовательно, в расчетах необходимо использовать  $\frac{d \ln C_{a3}}{dp} = -\frac{(\Delta v_{a3}^{\neq} - \Delta v_p^{\neq})}{RT} \cong \frac{\Delta v_p^{\neq}}{RT}$ .

Например, при 150° и 2000 *at*  $C_{a3}$  процессов *b3p* и *b3p*, рассчитанные по указанному уравнению, равны соответственно 0,42 и 2,9. Если полимери-

зация этилена происходит в массе, то его концентрация при указанных условиях равна  $[M]=18,7$  моль/л [15]. Тогда

$$P'_{6sp} = \frac{W_{из\ 6sp}}{W_p} = \frac{k_{из\ 6sp}[R']}{k_p[R'][M]} = \frac{C_{из\ 6sp}}{[M]} = 0,0224$$

$$P'_{6tp} = \frac{W_{из\ 6tp} W_{из\ 6tp}}{W_p W_p} = \frac{C_{из\ 6tp} C_{из\ 6tp}}{[M][M]} = 0,00345,$$

где  $P'_{6sp}$  и  $P'_{6tp}$  — число разветвлений соответственно на одно и два мономерных звена для процессов  $6sp$  и  $6tp$ . Число разветвлений на 1000 угле-

Таблица 2

Константы изомеризации в процессе теломеризации этилена бромдеканом (моль/л)

T, °C	[M], моль/л	Процесс $6sp$			Процесс $6tp$
		R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	R = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	R = C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	
30	0,60	0,15	0,17	—	8,0
	1,2	0,16	0,16	0,16	7,4
	1,5	0,17	0,17	0,18	8,9
	2,0	0,20	0,15	0,16	8,2
	2,9	0,18	0,20	0,18	7,8
	75	0,43	0,45	0,45	8,0
	100	0,71	0,67	0,66	8,8
	125	1,0	1,1	0,93	9,3
	150	1,1	1,3	1,4	9,5
	1,2	1,4	1,2	1,4	9,6
	1,5	1,4	1,5	1,5	9,5
	2,0	1,4	1,6	1,4	9,8
ΔE <sub>из</sub> , ккал/моль	2,9	1,2	1,2	1,5	9,4
	3,6	1,5	1,2	1,6	10
$\Delta E_{из}$ , ккал/моль		4,4	4,4	4,4	0,80
$\Delta \lg A_{из}$ (моль/л)		2,5	2,6	2,5	4,2

родных атомов составляет  $P_{6sp}=11,2$  и  $P_{6tp}=0,9$ . Степень разветвления полученного в этих условиях ПЭ, выраженная через число метильных групп на 1000 атомов углерода, равна (с учетом двух концевых метильных групп)  $P=11,2+0,9+2\approx 14$ .

Таким образом, получена вся кинетическая информация, необходимая для количественного описания процесса образования нелинейной струк-

Таблица 3

Влияние технологических параметров на степень разветвления ПЭ низкой плотности

T, °C	Давление, ат	[M] <sup>*</sup> , моль/л	P <sub>6sp</sub>	P <sub>6tp</sub>	P
200	1500	16,5	43,2	6,1	51
	2000	17,8	30,0	3,0	35
	2500	19,0	21,8	1,6	25
	100	17,5	16,3	1,8	20
100	1500	18,7	11,2	0,9	14
	2000	19,7	7,9	0,4	10
	2500	18,5	6,7	0,6	9
	100	19,6	4,5	0,3	7
	2500	20,5	3,1	0,1	5

\* По данным работы [15].

туры ПЭ низкой плотности. Результаты расчетов по влиянию технологических параметров процесса на число коротких ответвлений в ПЭ приведены в табл. 3 (вероятность образования длинных ответвлений в 50 раз меньше [1]).

Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров синтеза ПЭ заданной степени разветвления.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
12 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. Оудиан*, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 204.
2. *Ч. Уоллинг*, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 156.
3. *M. E. A. Cudby, A. Bill*, Polymer, 17, 345, 1976.
4. *И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке*, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 472.
5. *A. Дженкинс, А. Ледвис*, Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 31, 56, 195.
6. *M. J. Roedel*, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6110, 1953.
7. *J. C. Woodbrey, P. Ehrlich*, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1580, 1963.
8. *С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Миличук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков*, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 199.
9. *В. Е. Мыскин, А. Г. Шостенко, П. А. Загорец, А. И. Челкин*, Ж. органич. химии, 13, 696, 1977.
10. *P. X. Фрейдлина, И. Е. Васильева, Е. Ц. Чуковская, Б. А. Энглин*, Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 138.
11. *J. Y. Nedelec, D. Lefort*, Tetrahedron Letters, 1972, № 50, 5073.
12. *E. A. Hardwidge, C. W. Larson, B. S. Rabinovich*, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3278, 1970.
13. *C. Hugget, T. R. Walton, Ch. R. Midkiff*, Polymer Preprints, 1, 106, 1964.
14. *R. O. Symcox, P. Ehrlich*, J. Amer. Chem. Soc., 84, 531, 1962.
15. *C. A. Миллер*, Этилен, «Химия», 1977, стр. 15.

---

#### STUDY OF THE MECHANISM AND KINETICS OF FORMATION OF A BRANCHED POLYETHYLENE STRUCTURE BY MEANS OF A MODEL SYSTEM

*Shostenko A. G., Myshkin V. E., Kim. V.*

#### Summary

The  $\gamma$ -initiated radical telomerization of ethylene by bromodecane was used as a model reaction in investigating the mechanism and kinetics of the nonlinear structure formation of high-pressure polyethylene. The identification of the reaction products pointed to a 1.5-rearrangement of intermediate alkyl radicals attended by the hydrogen atom migration. Such isomerization is responsible for the presence of short butyl and ethyl branches in polyethylene molecules. The polymerization constants in the temperature range 30-150° C were found by means of concurrent kinetics and the Arrhenius equation parameters were determined. From the obtained data the degree of branching of polyethylene at different values of the process parameters (temperature and pressure) were calculated.

---