

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 3

УДК 541(64+127):547(313.3+223)

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА С БРОМЭТАНОМ

Мышкин В. Е., Шостенко А. Г., Загорец П. А.,
Пчелкин А. И.

Радикальная теломеризация, занимающая промежуточное положение между реакциями присоединения и полимеризации [1], дает возможность изучать поведение свободных радикалов в растворе, определять константы скорости элементарных стадий, оценивать реакционную способность реагентов. Исключительный интерес представляет применение γ -излучения на стадии инициирования, поскольку в этом случае скорость инициирования не зависит от температуры.

Нами изучена радиационная теломеризация пропилена бромистым этилом. Как правило, при действии излучения на бромэтан происходит селективный разрыв связи C—Br [2]. Известно, что радиолиз концевых олефинов, в том числе пропилена, протекает по ионному механизму [3]. Отсюда следует, что промежуточные активные частицы, образующиеся при действии γ -излучения на пропилен, не влияют на радикальный процесс теломеризации. Кроме того, исследования проводили при избытке бромэтана, поэтому продукты радиолиза пропилена не затрудняли анализ реакционной смеси. Образующиеся на стадии инициирования этильные радикалы реагируют с пропиленом. Далее процесс развивается последовательно через стадии роста и передачи цепи [1].

Продукты реакции (теломеры) были выделены в чистом виде методом препаративной хроматографии. Идентификацию теломерных бромалканов осуществляли с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии, по данным элементного, хроматографического и других физико-химических методов исследования. Результаты анализа показали, что при взаимодействии пропилена с бромэтаном образуются теломеры с общей формулой $\text{CH}_3\text{—CH}_2[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-]_n\text{Br}$.

Опыты проводили при небольших степенях конверсии. Кинетические зависимости в этом случае носят линейный характер, что позволяет рассчитать для продуктов реакции радиационно-химический выход G (молекул/100 эВ) — величину, пропорциональную скорости процесса. Так при мощности поглощенной дозы 47 рад/сек, при которой проведены все опыты, скорость реакции w связана с G следующим образом:

$$w = 7,1 \cdot 10^{-8} \cdot G, \text{ моль/л·сек} \quad (1)$$

Зависимость радиационно-химического выхода отдельных теломеров и суммы теломеров от температуры описывается уравнением Аррениуса (рис. 1). Величины эффективных энергий активации образования продуктов составляют $4,0 \pm 0,3$; $3,3 \pm 0,2$; $1,9 \pm 0,2$; $1,0 \pm 0,1$ ккал/моль, соответственно для теломеров 1–4 (рис. 1, кривые 2–5),

Методы конкурентной кинетики позволили определить частные константы передачи цепи C_n (n — число присоединенных молекул пропилена),

представляющие собой отношение констант скорости конкурирующих стадий передачи и роста цепи [4]. Константы передачи рассчитывали по уравнению [5]

$$C_n = \frac{G_n}{\sum_{n+1}^{\infty} G_i} \cdot \frac{[M]}{[S]}, \quad (2)$$

где $[M]$ — концентрация пропилена, $[S]$ — концентрация бромэтана. Результаты, усредненные по данным 10–20 опытов, проведенных в интервале значений $[M]/[S]=0,060–0,510$, представлены в таблице, из которой

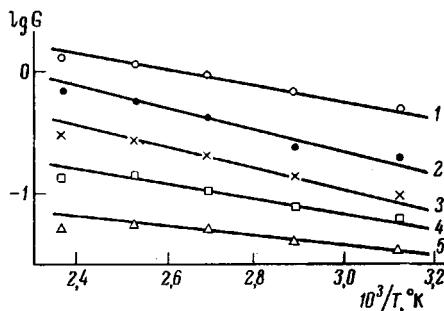


Рис. 1. Температурная зависимость радиационно-химического выхода теломеров и суммы теломеров ($[M]/[S]=0,20$):

1 — сумма продуктов, 2 — 2-бромпентан, 3 — 2-бром-4-метилгептан, 4 — 2-бром-4,6-диметилнонан, 5 — 2-бром-4,6,8-триметилундекан

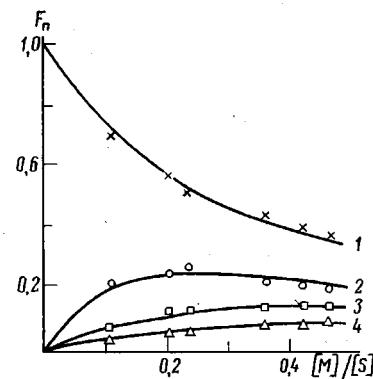


Рис. 2. Относительные мольные выходы продуктов теломеризации пропилена бромэтаном (150°):

1 — 2-бромпентан, 2 — 2-бром-4-метилгептан, 3 — 2-бром-4,6-диметилнонан, 4 — 2-бром-4,6,8-триметилундекан

видно, что константы передачи не зависят от длины цепи, но растут с повышением температуры. Независимость констант передачи от длины цепи реагирующих алкильных радикалов объясняется отсутствием в последних функциональной группы, которая оказывает полярное влияние на стадию роста цепи [6]. Полученные результаты согласуются с данными Афанасьев-

Частные константы передачи цепи в реакции теломеризации пропилена бромэтаном

$T, ^\circ\text{C}$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_∞
50	0,13	0,11	0,12	0,12	0,12
75	0,14	0,15	0,18	0,18	0,16
100	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18
125	0,22	0,22	0,21	0,21	0,22
150	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27

ва с сотр. [6] по теломеризации этилена иодистым этилом. Уравнение Арениуса для усредненной по длине цепи константы передачи C_∞ имеет вид

$$C_\infty = 30 \cdot e^{-(2000 \pm 100)/RT} \quad (3)$$

Знание частных констант передачи цепи позволяет при заданных мольном соотношении исходных реагентов и температуре заранее определять состав реакционной смеси по формуле

$$F_n = \frac{C_\infty [S]/[M]}{(C_\infty \cdot [S]/[M] + 1)^n}, \quad (4)$$

где F_n — мольная доля n -го теломера в смеси. На рис. 2 сплошные линии соответствуют составу продуктов, рассчитанному по уравнению (4), а точки отвечают экспериментально полученным данным. Хорошее совпадение экспериментальных точек с теоретическими кривыми свидетельствует о правильном методе расчета констант передачи на основании уравнения (2).

В случае проведения реакции в избытке бромэтана уравнение для скорости накопления продуктов реакции при постоянной скорости инициирования w_i может быть представлено следующим образом [7]:

$$w = k_p w_i^{0.5} k_o^{-0.5} [M], \quad (5)$$

где k_p , k_o — константы скорости стадий присоединения этильных радикалов к пропилену и обрыва на этильных радикалах соответственно. Величина k_o для этильных радикалов в жидкой фазе известна из литературных данных ($\sim 10^{11}$ л/моль·сек) [8]. Скорость инициирования радиационного процесса определена нами на основании данных по радиолизу бромэтана в присутствии акцептора радикалов — дифенилпикрилгидразина — и составила $2.6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. С учетом изложенного выше по уравнению (5) была рассчитана абсолютная константа скорости присоединения этильных радикалов к пропилену, значения которой составили (л/моль·сек): 18(50°), 25(75°), 34(100°), 44(125°) и 56(150°). Параметры уравнения Аррениуса для k_p имеют следующий вид:

$$k_p = 2000 \cdot e^{-(3000 \pm 200)/RT} \quad (6)$$

Бромистый этил перед применением перегоняли на ректификационной колонке. Газохроматографический анализ показал отсутствие примесей. Пропилен с содержанием примесей не более 0,2% дополнительной очистки не подвергали. Опыты проводили в титановых автоклавах объемом 45 мл. Термостатирование осуществляли при помощи кольцевой электропечи. Реакционные смеси облучали в центральной камере установки РХМ-γ-20. Источником γ-излучения служил Co^{60} . По окончании облучения непрореагировавший пропилен дросселировали, а избыток бромэтана отгоняли на ректификационной колонке. Остаток анализировали на хроматографе ЛХМ-7А с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель — аргон, расход 30 см³/мин. Колонки 3×3000 мм. Носитель — целит-545 (30–60 меш)+30% ЭГА. Температура в термостате колонок 120°. Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта. В качестве свидетеля использовали октанол-1. Предварительно на модельных бромалканах были найдены калибровочные коэффициенты [9]. Продукты реакции в чистом виде выделяли на препаративном хроматографе «Руе Unicam» (модель 105). Условия выделения приведены в работе [10].

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

Поступила в редакцию
4 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Е. Ц. Чуковская, Б. А. Энглин, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 138.
2. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 199.
3. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, Докл. АН СССР, 86, 909, 1952.
4. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 193.
5. П. А. Загорец, А. Г. Шостенко, А. М. Додонов, Е. Х. Ахматшин, Химия и химич. технология, 18, 199, 1975.
6. В. Я. Кацбашвили, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.
7. П. А. Загорец, А. Г. Шостенко, А. М. Додонов, Н. П. Таракова, Химия и химич. технология, 18, 1410, 1975.
8. В. Я. Кацбашвили, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., AII, 1483, 1969.
9. Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли, Введение в газовую хроматографию, «Мир», 1970, стр. 134.
10. Н. П. Таракова, П. А. Загорец, А. Г. Шостенко, А. М. Додонов, В. Е. Мышикин, Ж. общ. химии, 45, 693, 1975.