

УДК 541.64:547.315.2:546.215

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ПРИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2005 г. В. П. Бойко

Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское шоссе, 48

Поступила в редакцию 01.11.2004 г.
Принята в печать 29.06.2005 г.

Проведен термохимический анализ реакций передачи цепи при олигомеризации бутадиена в растворе изопропилового спирта в присутствии пероксида водорода. Установлено, что энталпийно выгодными являются реакции передачи цепи аллильным макрорадикалом на олигомер, преимущественно с отрывом атома водорода в метиновой группе винильных звеньев. Передача макрорадикалом на спирт энталпийно невыгодна. Передача макрорадикалом на пероксид водорода путем его гомолитического разложения протекает с понижением энталпии, а с отрывом атома водорода – с повышением. Передача цепи на олигомер первичным гидроксильным радикалом как путем отрыва атома водорода, так и путем присоединения, протекает с большим понижением энталпии и вносит основной вклад в этот процесс.

Реакции передачи цепи играют важную роль в радикальной полимеризации, а также в некоторых других процессах, например, при получении ПЭНП [1], ударопрочного ПС [2, с. 159], при окислении и фотодеструкции полимеров [3, 4]. Особенны важны эти реакции при синтезе реакционноспособных олигомеров [5]. Радикальную полимеризацию с целью получения олигогидиенов с функциональными группами, по которым проводят их отверждение, осуществляют при высоких концентрациях инициатора, а использование инициаторов, образующих оксильные радикалы, которые обладают высокой активностью и неселективностью [6, с. 140], приводит к активному протеканию реакций передачи цепи. Для получения олигогидиенов с гидроксильными группами часто используют пероксид водорода, образующий очень активные гидроксильные радикалы. Полученные олигогидиены имеют широкое РТФ и повышенную среднечисленную функциональность, в них присутствуют не только три-, но и полифункциональные молекулы [7]. Так как количественная оценка изменения свободной энергии реакций передачи цепи в настоящее время практически не осуществима вследствие сложности

системы и отсутствия всех необходимых термодинамических величин, представляет интерес термохимическая оценка этих реакций. Первый шаг в этом направлении был сделан Долгоплоском [6, с. 8], который использовал значения энергий диссоциации связей С–Н и О–Н в ПБ и инициаторе для иллюстрации энергетической выгодности протекания реакции отрыва водорода оксильно-ми радикалами.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по термохимии молекул и радикалов [8, 9], позволяющий проводить оценку изменения энталпии разнообразных химических реакций. Учитывая экспериментальные трудности при исследовании реакций передачи цепи и наличие ряда спорных моментов, не получивших окончательного решения [2, с. 168], использование этих данных в радикальной полимеризации представляется удобным и полезным подходом. Однако их корректное применение в данной области ограничивается рядом обстоятельств. Во-первых, термохимические данные (энталпии образования молекул и радикалов и энергии диссоциации химических связей) приведены для стандартных условий – газообразного состояния при 298 К и 1 атм, а полимеры всегда находятся в конденсированном состоянии – твер-

E-mail: boikovita@bigmir.net (Бойко Виталий Петрович).

дом или жидким, как олигодиены с гидроксильными группами. Во-вторых, теплота полимеризации всегда ниже разности между энергиями диссоциации двух простых связей, образующихся при присоединении молекулы к цепи, и одной двойной связи в мономере [10, с. 107]. Другими словами, энталпия полимерной молекулы выше суммы энталпий молекул мономера за вычетом теплоты полимеризации, и термохимические параметры молекул несколько отличаются от таких для аналогичных по химическому строению звеньев полимерной молекулы. Внутрицепные взаимодействия групп также оказывают влияние на энталпию полимерной молекулы. Однако в том случае, если фрагменты полимерной молекулы, участвующие в реакциях передачи, не меняют своего окружения, а реакции передачи затрагивают связи одного типа (изодесмические реакции – перенос атома водорода в реакциях передачи относится именно к таким реакциям), можно принять, что вышеперечисленные факторы остаются существенно неизменными до и после реакции.

Нужно также учесть низкую чувствительность radicalных реакций к изменению среды [11]. В этих случаях с достаточной уверенностью можно оперировать разностью энергий связей до и после реакции и использовать для этой цели справочные термохимические данные для низкомолекулярных веществ. С учетом указанных ограничений такой подход позволит получить полезную информацию по термохимии реакций в полимерных системах и прояснить некоторые вопросы в области реакций передачи цепи.

Реакции передачи цепи при полимеризации диенов включают передачу макрорадикалом, характерную для процесса получения высокомолекулярных каучуков, и передачу первичными радикалами, играющую основную роль при синтезе олигомеров [12]. В табл. 1 приведены уравнения реакций передачи цепи макрорадикалом и первичным гидроксильным радикалом, образующимся из пероксида водорода, а также некоторые другие реакции, имеющие отношение к этому процессу.

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ МАКРОРАДИКАЛОМ

При передаче цепи аллильным макрорадикалом (для простоты рассматриваем олигомеризацию бутадиена) на полимер (олигомер) возможны две реакции – отрыв водорода (реакция I) α -

метиленовой по отношению к двойной связи группы с образованием неактивного олигомера и аллильного же, но замещенного радикала на атакуемой молекуле, и присоединение к двойной связи (реакция II) атакуемой молекулы (кополимеризация с олигомером) [13]. Для расчета энталпий этих реакций используем данные стандартных энталпий образования и энергий диссоциации связей низкомолекулярных соединений, моделирующих участвующие в реакции фрагменты макромолекул (табл. 2).

Поскольку влияние соседних с радикальным центром групп практически не распространяется дальше трех-четырех групп [14], а структура концевых звеньев в макрорадикале и внутренних звеньев в атакуемой молекуле не изменяется, для расчета энталпий реакций (I) воспользуемся термохимическими данными для бутенов и их радикалов [15]. Здесь уместно отметить, что смежная с ненасыщенным атомом углерода метильная группа $\text{CH}_3-\text{CH}=$ имеет такой же групповой инкремент, как и в насыщенной углеводородной цепи (-41.8 кДж/моль), а смежная метиленовая группа $-\text{CH}_2-\text{CH}=$ имеет групповой инкремент -20.1 против -20.9 кДж/моль в насыщенной цепи. Это указывает на слабое влияние двойной связи на соседние группы вдоль цепи (работа [17], табл. 1 и 2 групповых вкладов в стандартные энталпии образования $\Delta_f H^\circ$ в алканах и алкенах). Энергия стабилизации аллильного радикала составляет $\sim 50 \text{ кДж/моль}$: [15], ср. энергию связей C–H в метильной группе пропана и пропена (табл. 2, соединения (1) и (2)); в бутенах-2 (табл. 2, соединение (3)), она изменяется незначительно, что дает основание говорить об отсутствии влияния на прочность связи $-\text{CH}_2-\text{H}$ более удаленных групп в цепи. Принимая энергию диссоциации выделенной жирным шрифтом связи D (C–H) концевого звена $\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}$ равной таковой в бутене-2 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}$ (3), а D (C–H) фрагмента $\sim\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{HCH}_2\sim\sim$ в α -метиленовой группе цепи как в бутене-1 (табл. 2, соединение (4)), получим, что реакция (Ia) энталпийно выгодна, так как энергия стабилизации замещенного аллильного радикала в цепи на $(358.2-345.2) = 13.0 \text{ кДж/моль}$ выше, чем у концевого аллильного макрорадикала.

Если концевой аллильный радикал имеет 1,2-конфигурацию, выигрыша энергии при отры-

Таблица 1. Реакции передачи цепи макрорадикалом и первичным гидроксильным радикалом при олигомеризации бутадиена в растворе изопропилового спирта под действием пероксида водорода

Реакция		ΔH° , кДж/моль
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \rightarrow$ $\rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Ia)	-13.0
$\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H} + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \rightarrow$ $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Iб)	0
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\text{CHCH}_2\sim \rightarrow$ $\rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\dot{\text{C}}\text{CH}_2\sim$	(Iв)	-35.1
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \rightarrow$ $\rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\sim$	(IIa)	39.3
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\text{CHCH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\text{CHCH}_2\sim$	(IIб)	39.3
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	(III)	34.3
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \text{HOOH} \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HO}\cdot$	(IVa)	19.7
$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot + \text{HOOH} \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \cdot\text{OH}$	(IVб)	-107.9
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim$	(Va)	-154.8
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\text{CHCH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\dot{\text{C}}\text{CH}_2\sim + \text{H}_2\text{O}$	(Vб)	-169.4
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\sim$	(VIa)	-140.6
$\text{HO}\cdot + \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\end{array}\text{CHCH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\begin{array}{c}\text{CH}\\\parallel\\\text{CH}_2\text{OH}\end{array}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$	(VIб)	-138.5
$\text{HO}\cdot + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	(VII)	-115.5
$\text{HO}\cdot + \text{HOON} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	(VIII)	-130.1
$\text{HO}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(IX)	-218.0

Таблица 2. Стандартные энталпии образования и энергии диссоциации связей некоторых молекул и радикалов

Соединение, №	Молекула (радикал)	Стандартная энталпия образования ΔH^0 , кДж/моль	Энергия диссоциации связи D, кДж/моль
1	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--H}$	-103.8 [15]	410.0 ± 4.2 [16]
2	$\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{--H}$	20.4 [15]	361.1 ± 6.3 [16]
3	$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--H}$ (<i>цис</i> -)	-5.7 [15]	358.2 ± 6.3 [16]
	$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{--H}$ (<i>транс</i> -)	-10.1 [15]	-
4	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH--H)--CH}_3$	1.2 [15]	345.2 ± 5.4
5	$\text{CH}_2=\text{CH--(C--H)(CH}_3)_2$	-29.0 [15]	323.0 ± 6.3 [16]
6	$(\text{CH}_3)_2(\text{C--H})\text{OH}$	-272.8 [18]	383.7 [18]
7	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}(\text{OH})$	-107.1 [18]	-
8	$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\cdot$	125.5 [15]	-
9	HO--OH HOO--H	-136.4 [19]	214.2 [19] 369.0 [19]
10	$\text{HO}_2\cdot$	14.6 [19]	-
11	$\text{HO}\cdot$	38.9 [19]	-
12	$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{OH}$	-157.5 (расчет по работе [17])	-
13	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH--H)}\text{OH}$	-123.4 [15]	341.4 ± 7.5 [15]
14	HO--H	-241.8 [23]	499.2 ± 0.2 [23]
15	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH=CH}_2$	127.2 ± 5.4 [15]	-
16	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	-107.3 (расчет)	-
17	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH--H})\text{--CH}_3$	-283.8 [24, с. 208]	-
18	$\text{CH}_3(\text{CH--H})\text{CH}_2\text{OH}$	-255.5 [18]	394.6 [18]
19	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$	-98.3 (расчет)	-
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-275.3 [24, с. 208]	-
21	$\text{H}\cdot$	218.0 [23]	-

ве водорода от полимера не будет, так как радикальный центр в макрорадикале так же, как и образующийся в полимере, расположен на вторичном атоме углерода (реакция 1б). Зато в реакции (1в) вместо первичного аллильного радикала образуется третичный $\sim\sim\text{CH}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\sim\sim$ (модельный углеводород – 3-метилбутен-1 (табл. 2, соединение (5)), который стабильнее первичного уже на $(358.2-323.0) = 35.2$ кДж/моль. Таким образом, с термохимической точки зрения реакция (1с) самая благоприятная для передачи цепи макрорадикалом. Передача концепциям макрорадикалом с конфигурацией 1.2 на метиновый водород звеньев 1.2 в цепи также выгодна: $(345.2-323.0) = 22.2$ кДж/моль. Из результатов этого анализа следует, что основной вклад в реакцию передачи цепи макрорадикалом играет отрыв макрорадикалом метинового водорода в винильных звеньях полидиена.

Присоединение аллильного макрорадикала к двойной 1,4-связи олигомера (реакция (Па)) сопровождается потерей энергии сопряжения и приводит к образованию радикала, аналогичного радикалу на вторичном атоме углерода насыщенной углеводородной цепи, взамен первичного аллильного радикала. Принимая [16] энергию связи в метиленовых звеньях углеводородной цепи $D(\text{C--H}) = 397.5$ кДж/моль, получим увеличение энталпии в реакции (Па): $(397.5-358.2) = 39.3$ кДж/моль. Считается, что присоединение макрорадикала идет более энергично к двойной связи винильных групп полидиенов (реакция (Пб)), чем к внутренним двойным связям цепи [13]. Однако строение образующихся радикалов в обоих случаях аналогично, и преимущество винильной группы определяется, видимо, стерическими, а не энергетическими факторами.

В реакции передачи цепи макрорадикалом на растворитель в качестве последнего выбран вторичный изопропиловый спирт (**ИПС**) (реакция III), имеющий более слабую С–Н связь при α -атоме углерода, чем в первичных спиртах [18]. Учитывая возможное влияние гидроксильной группы спирта на свойства радикала, для расчета энталпии реакции мы воспользовались значениями стандартных энталпий образования исходных частиц и продуктов:

$$\Delta H^0(\text{III}) = \Delta_f H^0(\text{ИПС}\cdot) + \Delta_f H^0(\text{АГ}) - \Delta_f H^0(\text{ИПС}) - \Delta_f H^0(\text{АР}\cdot) = -107.1 + (-5.7) - (-272.8) - 125.5 = 34.5 \text{ кДж/моль,}$$

где ИПС и ИПС \cdot – молекула и радикал изопропилового спирта, АГ и АР \cdot – концевая аллильная группа полимера $\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и аллильный макрорадикал $\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ (табл. 2, фрагмент 8) в составе 2-бутенового звена. Для *транс*-структур макрорадикала эта величина будет на ~4.2 кДж/моль ниже. Значения $\Delta_f H^0$ для изопропанового спирта и его радикала взяты из работы [18]. $\Delta_f H^0$ полимерных фрагментов приравнивали к таковым бутена-2 и соответствующего радикала без введения поправки на включение их в полимерную цепь (для этого достаточно заменить концевую метильную группу на метиленовую с введением разности групповых инкрементов этих групп), считая влияние цепи в обоих случаях аналогичным. ΔH^0 (реакция (III)), вычисленная по разности энергий диссоциации участвующих в реакции связей в изопропиловом спирте (табл. 2, соединение (6)) и бутене-2, дает величину $383.7 - 358.2 = 25.5$ кДж/моль, достаточно близкую к найденной выше; это указывает на отсутствие значительных специфических эффектов перестройки спиртового радикала. Таким образом, реакция (III) передачи цепи макрорадикалом на вторичные спирты, не говоря уже о первичных, термохимически невыгодна.

Наконец, рассмотрим передачу макрорадикалом на инициатор пероксид водорода (реакции IV)). Используя литературные данные [19] по стандартным энталпиям образования пероксида водорода, гидроксильного и пергидроксильного радикалов, а также концевого спиртового фраг-

мента, моделируемого 2-бутил-1-олом $\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, находим:

$$\begin{aligned} \Delta H^0(\text{IVa}) &= \Delta_f H^0(\text{АГ}) + \Delta_f H^0(\text{HOO}\cdot) - \Delta_f H^0(\text{АР}\cdot) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{HOOH}) = -5.7 + 14.6 - 125.5 - (-136.4) = \\ &= 19.8 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0(\text{IVb}) &= \Delta_f H^0(\text{АС}) + \Delta_f H^0(\text{HO}\cdot) - \Delta_f H^0(\text{АР}\cdot) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{HOON}) = -157.5 + 38.9 - 125.5 - (-136.4) = \\ &= -107.7 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

($\Delta_f H^0(\text{АС})$, т.е. $\Delta_f H^0$ (2-бутил-1-ола) рассчитана по групповым вкладам [17, табл. 1, 2, 7]). Правомерность расчета подтверждена совпадением экспериментальной и расчетной величин $\Delta_f H^0$ для аллилового спирта. Даже при наличии погрешности в рассчитанной величине $\Delta_f H^0(\text{АС})$ (табл. 2, соединение 12) изменение энталпии реакции индуцированного гомолитического разложения пероксида водорода (реакция IVb)) является отрицательным в отличие от положительного изменения в реакции отрыва атома водорода (реакция IVa)). В литературе общепринятым является мнение, что при передаче на пероксид водорода протекает только первая (IVa) реакция [20–22]. В свете полученных здесь результатов требуется тщательная экспериментальная проверка этого вопроса.

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ ПЕРВИЧНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Гидроксильный радикал является весьма активной частицей в реакциях отрыва атома водорода, что обусловлено высокой энергией связи НО–Н в воде (табл. 2). Гидроксильный радикал атакует все частицы, находящиеся в растворе при полимеризации диенов.

Рассмотрим реакцию (V) отрыва водорода от α -метиленовой группы полимера. Выше отмечено, что возможна замена энталпий фрагментов цепи энталпиями низкомолекулярных модельных соединений при условии неизменности окружения фрагментов до и после реакции. Тогда участок цепи с двойной связью $\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\sim\sim$ в реакции (Va) смоделируем бутеном-1 (табл. 2, соединение (4)) и производным от него радикалом

$R \sim CH_2\dot{C}HCH=CH \sim$ (табл. 2, соединение (15)). Отсюда следует, что

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta_f H^0(R \cdot) + \Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_f H^0(АГ) - \\ &- \Delta_f H^0(HO \cdot) = 127.2 + (-241.8) - 1.2 - 38.9 = \\ &= -154.7 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Поскольку третичный радикал, образующийся по реакции (Vб), устойчивее вторичного на 14.6 кДж/моль, энталпия этой реакции составит $(-154.8) + (-14.6) = -169.4$ кДж/моль. Такая значительная отрицательная величина энталпии в реакции обусловлена образованием в ней воды.

В реакции (VIa) присоединения гидроксильного радикала мы исходили из стандартных энталпий образования бутена-2 и радикала, аналогичного радикалу вторичного бутилового спирта ВБС· $\sim CH_2CH(OH)\dot{C}HCH_2 \sim$:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta_f H^0(VBC \cdot) - \Delta_f H^0(\text{бутен-2}) - \Delta_f H^0(HO \cdot) = \\ &= -107.3 - (-5.7) - 38.9 = -140.5 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Значение $\Delta_f H^0(VBC \cdot)$ находили из реакции отщепления атома водорода от вторичного бутилового спирта, исходя из величин $\Delta_f H^0(VBC)$ (табл. 2, соединение (17)), $\Delta_f H^0(H \cdot)$ и принимая прочность связи D(C–H) в β -метиленовой группе вторичного бутанола равной таковой в β -метиленовой группе пропилового спирта: -394.6 кДж/моль.

При присоединении гидроксильного радикала к двойной связи винильной группы (реакция (VIб)) при расчетах оперируем стандартными энталпиями образования бутена-1 и радикала *n*-бутилового спирта $\sim CH_2CH(\dot{C}HCH_2OH) \sim$ (табл. 2, соединение (19)) с радикальным центром на углероде β -метиленовой группы. Величину $\Delta_f H^0(BС \cdot)$ находили аналогичным образом, исходя из $\Delta_f H^0(BС)$ (соединение (20)):

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta_f H^0(BС \cdot) - \Delta_f H^0(\text{бутен-1}) - \Delta_f H^0(HO \cdot) = \\ &= -98.3 - 1.2 - 38.9 = -138.4 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

При реакции гидроксильного радикала с мономером отрыв атома водорода незначителен – предпочтительным (не менее 96% [25]) является присоединение, т. е. инициирование полимеризации; очень небольшая доля мономера окисляется. Энталпия реакции присоединения к атому 1 изопропилового спирта составляет -27.2 кДж/моль [26].

Реакция с отрывом водорода происходит при атаке гидроксильного радикала на растворитель и инициатор. Реакция (VII) пероксида водорода с изопропиловым спиртом приводит, как известно, к окислению спирта в ацетон [27, с. 131]; первичным актом этой реакции является атака гидроксильным радикалом водородного атома в α -положении (>85%). Выигрыш в энталпии этой реакции составляет

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta_f H^0(H_2O) + \Delta_f H^0(ИПС \cdot) - \Delta_f H^0(HO \cdot) - \\ &- \Delta_f H^0(ИПС) = -241.8 + (-107.1) - 38.9 - (-272.8) = \\ &= -115.0 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Отсутствие заметных количеств ацетона указывает на то, что радикалы 7 (табл. 2), образовавшиеся из изопропилового спирта, неинициируют полимеризацию, а не поддерживают цепной процесс окисления спирта.

Реакция (VIII) гидроксильного радикала с пероксидом водорода будет протекать еще интенсивнее, чем его реакция со спиртом вследствие более низкой прочности связи в молекуле пероксида водорода:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta_f H^0(H_2O) + \Delta_f H^0(HO_2 \cdot) - \Delta_f H^0(HO \cdot) - \\ &- \Delta_f H^0(HOOH) = -241.8 + 14.6 - 38.9 - (-136.1) = \\ &= -130.0 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Хотя тепловой эффект реакции (VIII) значителен, она не играет заметной роли в процессах с участием гидроксильного радикала ввиду низкой константы скорости ($k_{VIII} = 1.08 \times 10^7$ л/моль с). Наконец, гидроксильные радикалы могут рекомбинировать между собой по реакции (IX) с регенерацией пероксида водорода. Этой реакцией можно пренебречь ввиду низкой концентрации гидроксильных радикалов.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

При передаче цепи макрорадикалом самой выгодной реакцией с термохимической точки зрения является передача на винильные звенья с образованием радикального центра на третичном атоме углерода, присоединение макрорадикалов к двойной связи энталпийно невыгодно; передача на растворитель несущественна; передача на инициатор (пероксид водорода) энталпийно выгодна при гомолитическом разложении пероксида водорода по связи HO–OH; отрыв атома водорода от молекулы пероксида водорода невыгоден.

При передаче цепи первичным гидроксильным радикалом отрыв атома водорода α -метиленовой группы полимера и реакция присоединения радикала к двойной связи энталпийно практически равносочены и протекают с большим понижением энталпии; передача на растворитель также выгодна; отсутствие ацетона как продукта окисления изопропилового спирта можно объяснить участием радикалов спирта в реинициировании полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toh J.S.-S., Huang D.M., Lovell R.A., Gilbert R.G.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 5. P. 1915.
2. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. М.: Химия, 1985.
3. *Gugusin F.L.* // *Polym. Degrad. and Stab.* 2002. V. 75. P. 131.
4. *Posada F., Malgreyt P., Gardette J.-L.* // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 2001. V. 11. № 2. P. 95.
5. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
6. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
7. Шляхтер Р.А., Валуев В.И., Цветковский И.Б. // *ЖВХО*. 1981. № 3. С. 319.
8. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987. С. 2.
9. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Термохимия свободных органических радикалов. М.: Наука, 2001.
10. Кирличников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975.
11. Спирин Ю.Л. // Усп. химии. 1969. Т. 38. № 7. С. 1201.
12. Лавров В.А., Баранцевич Е.Н., Карташов В.П., Насонова Т.Н., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1419.
13. Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 11. P. 2893.
14. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 925.
15. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 1985–1986.
16. McMillen D.F., Golden D.M. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1982. V. 33. P. 493.
17. Cohen N., Benson S.W. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
18. Holmes J.L., Lossing F.P., Mayer P.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 26. P. 9723.
19. Lay T.H., Bozzelli J.W. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. № 49. P. 9505.
20. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Пурмаль А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 420.
21. Ghosh P., Sengupta P.K., Mukerjee N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 7. P. 2119.
22. Dainton F.S., Tordoff M. // *Trans. Faraday Soc.* 1957. V. 53. № 4. P. 499.
23. Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 11. P. 2744.
24. Буркерт У., Эллинджер Н.Л. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
25. Zhang R., Suh I., Lei W., Clinkenbeard A.D., North S.W. // *J. Geophys. Res. [Atmos.]*. 2000. V. 105. №. D20. P. 24, 627.
26. Lei W., Derecskei-Kovacs A., Zhang R. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 13. P. 5354.
27. Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988.

Thermochemical Analysis of Chain Transfer Reactions during Diene Oligomerization in the Presence of Hydrogen Peroxide

V. P. Boiko

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—Thermochemical analysis was employed to study chain transfer reactions during butadiene oligomerization in an isopropanol solution in the presence of hydrogen peroxide. It was found that the reaction of chain transfer by allyl macroradicals to the oligomer involving predominant hydrogen-atom abstraction from the methine group of vinyl units is thermodynamically favored in terms of enthalpy. Transfer by macroradicals to the alcohol is unfavorable from the standpoint of enthalpy. The reactions of chain transfer by macroradicals to hydrogen peroxide proceeding via its homolytic decomposition and hydrogen atom abstraction are accompanied by a decrease and an increase in the enthalpy, respectively. Chain transfer to the oligomer by the primary hydroxyl radical via both routes of hydrogen-atom abstraction and radical addition occurs with a large decrease in the enthalpy and makes the main contribution to the overall process.