

ду с четными степенями r и четными моментами $\alpha^{(2i)}$ нечетных степеней r и, соответственно, их средних значений позволяет лучше аппроксимировать $R_{mn}(r)$, особенно в области ее максимума. Функция Гаусса сильно отличается от $R_{mn}(r)$ и, таким образом, не подходит для характеристики распределения расстояний в коротких цепях.

На рис. 2 показаны зависимости от r/r_{\max} радиальных функций распределения расстояний между концами 50- и 70-звенных цепей полиметилена. Из рисунка можно заключить, что для достаточно длинных цепей при одинаковых размерах матриц в уравнении (6) учет с одной стороны только четных членов ряда в уравнении (2), а с другой стороны — как четных, так и нечетных членов этого ряда практически не отражается на результатах расчета $R_{mn}(r)$. Поскольку точность вычисления величин $\alpha^{(i)}$ численными методами уменьшается с ростом i , в уравнениях (2) и (6) целесообразно ограничиваться минимально возможными степенями r . С этой точки зрения предпочтительно учитывать как четные, так и нечетные степени r и соответствующие средние значения.

Как следует из рис. 1 и 2, при увеличении длины цепи гауссово распределение приближается к точному распределению, полученному методом Монте-Карло.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
30 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. M. B. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
3. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
4. K. Nagai, J. Chem. Phys., 38, 924, 1963.
5. R. L. Jernigan, G. H. Weiss, Polymer Preprints, 14, 214, 1973.
6. M. Fixman, J. Skolnick, J. Chem. Phys., 65, 1700, 1976.
7. P. J. Flory, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 70, 1819, 1973.
8. П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Ю. В. Глазковский, Сб. Свойства веществ и строение молекул, Калинин, КГУ, 1977, стр. 42.
9. J. L. Hill, R. F. T. Stepto, Trans. Faraday Soc., 67, 3202, 1971.
10. P. J. Flory, Macromolecules, 7, 381, 1974.
11. P. J. Flory, D. Y. Yoon, J. Chem. Phys., 61, 5358, 1974.
12. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 88, 631, 1966.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Санголов Ю. А., Прочухан Ю. А., Минскер К. С.

Согласно современным представлениям, термическая деструкция полизобутилена (ПИБ) протекает по свободно-радикальному механизму внутримолекулярного диспропорционирования, с которым успешно конкурирует внутримолекулярная передача цепи [1]. В результате кроме изобутилена (5–20%) образуется сложная смесь углеводородов с непрерывным набором молекулярных масс, по крайней мере до 500 [1, 2]. Полагая, что роль вторичных реакций радикальных центров может быть уменьшена за счет трансформации их в макроионы, в настоящей работе изучали термодеструкцию ПИБ в присутствии солевых комплексов $M[C_2H_5AlCl_3]$, где M —Li, Na, K. Увеличение роли ионных реакций распада, как обратных

Влияние концентрации $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ на термический распад ПИБ *

$\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3] \cdot 10^4$, моль/г ПИБ	Конверсия, %	Состав и количество (%) фракций											
		газообразная							жидкая				
		объем, мл	C_2	C_3	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$\text{uBO-C}_4\text{H}_9$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9$	объем, мл	$\text{uBO-C}_4\text{H}_9$	димер	три- и пентамеры	M остатка
—	68,17	1,8	0,2	2,8	5,0	Следы	87,9	2,3	3,1	11,9	23,2	64,9	670
4,56	89,04	3,5	0,5	2,6	4,5	0,1	86,8	2,4	5,3	29,9	25,8	44,3	430
8,34	96,00	4,8	0,5	2,0	4,3	—	90,6	Следы	6,5	2,2	28,9	68,9	310
16,45	99,04	6,0	2,0	3,1	4,8	0,2	87,6	»	6,7	9,7	22,6	67,7	—

* ПИБ — 10 г ($M = 960$), 370° , 30 мин.

процессу синтеза ПИБ, должно приводить к повышению выхода мономера и глубины распада полимера (уменьшению содержания высокомолекулярных осколков).

Солевые комплексы синтезировали взаимодействием стехиометрических количеств $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ и соответствующих хлоридов щелочных металлов при 100° согласно [3]. После трехкратной перекристаллизации из горячего толуола (кипящего гексана для лигандного комплекса) их константы соответствовали литературным [3]. Комплексы использовали в виде толуольных растворов концентрации 9,32–9,68 моль/л (устанавливали кулонометрическим титрованием).

Деструкцию ПИБ проводили в стеклянном термостатируемом реакторе в тонком слое полимера, в который заранее добавляли раствор солевого комплекса. Жидкие и газообразные продукты распада улавливали с помощью ловушек, охлаждаемых в дой (20°) и смесь ацетон – углекислота (-78°), и анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД-2. Для остатка в реакторе методом измерения тепловых эффектов конденсации определяли значение молекулярной массы (растворитель гексан).

Изучали влияние температуры, концентрации и природы солевого комплекса, а также ингибирующих добавок на выход продуктов распада ПИБ.

В таблице приведены данные по термическому и термокатализитическому (в присутствии различных количеств $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$) распаду ПИБ. Как видно, общий выход летучих продуктов (до пентамиера изобутилена) увеличивается с 70% при термодеструкции до 99% при деструкции в присутствии солевого комплекса. При этом доля изобутилена в продуктах составляет не менее 55–60%. Содержание более тяжелых продуктов распада (димеры – пентамиеры изобутилена) мало зависит от условий проведения опытов. Параллельно увеличению выхода летучих продуктов уменьшается молекулярная масса остатка в реакторе. Смолообразования при деструкции ПИБ не наблюдается. Добавки сильнополярных электронодонорных соединений (полисилоксан, трикрезилфосфат) ингибируют катализируемый распад ПИБ до уровня чисто термического процесса и не влияют на последний (рис. 1). С другой стороны, ингибиторы радикальных процессов, например дibenзилдисульфид, замедляют термический распад и не влияют на термокатализитический. Следовательно, присутствие солевых комплексов либо изменяет механизм распада ПИБ, либо соотношение его отдельных стадий.

Природа катиона комплекса влияет на глубину распада ПИБ. Как видно из рис. 2, в испытанном интервале концентраций комплексов ((2–14) · 10^{-4} моль/г ПИБ) и температур (300 – 380°) наблюдается уменьшение активности комплексов в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Эта последовательность совпадает с порядком уменьшения электростатической (ионной) характеристики соответствующих катионов [4]. Отметим, что независимо от природы солевого комплекса катализируемый распад ПИБ имеет место в условиях практического отсутствия чисто термического процесса (рис. 2, кривые 4–7).

Полученные экспериментальные данные, а также отсутствие эффекта солей с простыми анионами (NaCl , KCl , CH_3COONa , CH_3COOK и др.) и

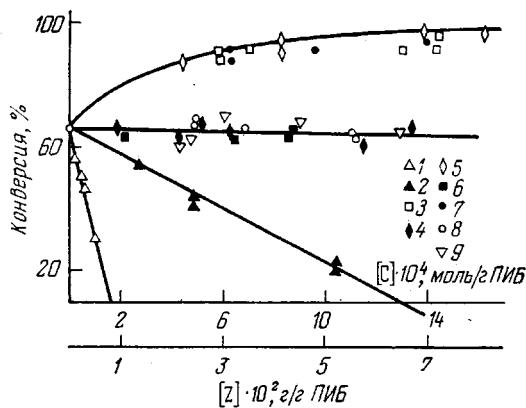


Рис. 1. Термическая и термокаталитическая деструкция ПИБ ($M=920$, $T=370 \pm 5^\circ$, 30 мин.)

Термораспад в присутствии добавок: тримера пентациклоундеканонтиона (ТПЦУТ) (1), дibenзилдисульфида (ДБДС) (2), трикрезилфосфата (ТКФ) (6), полидиметилсилоксана (ПДМС) (4); термокаталитический распад в присутствии катализатора $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ (5) с добавками ДБДС (3), ТПЦУТ (7), ПДМС (8), ТКФ (9)

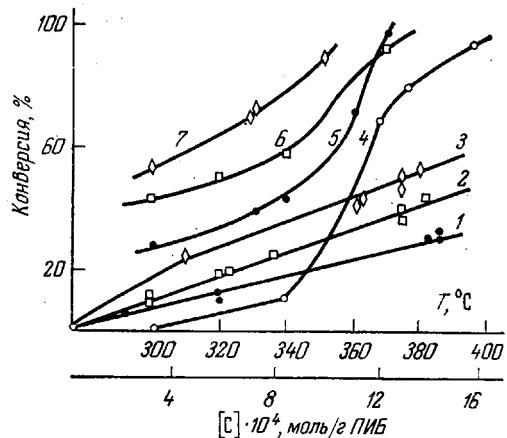


Рис. 2. Зависимость глубины термокаталитического распада ПИБ с $M=960$ за 30 мин. от концентрации катализатора (1–3) при 300° и температуры (5–7) при концентрации катализатора $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ; 1, 5 – $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$, 2, 6 – $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$, 3, 7 – $\text{Li}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$, 4 – кри-
вая термического распада ПИБ

структурообразующее (а не деполимеризующее) действие AlCl_3 , подтверждают связь деструкции ПИБ до мономера с активностью ионных комплексов типа катион – противоанион. Другими словами, активные центры термокаталитического распада ПИБ, вероятно, имеют электрофильную природу.

Вышеуказанные закономерности катализируемого с помощью $\text{M}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ распада ПИБ соблюдаются для ПИБ разной молекулярной массы.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. E. Kiran, I. K. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2045, 1976.
3. Н. М. Аллатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Р. Осипов, Д. Н. Маслин, Комpleксы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия, «Наука», 1970, стр. 128.
4. К. Б. Яцимирский, Ж. аналитич. химии, 6, 211, 1951.