

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 12

1981

УДК 541.64:547.52

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРОЦЕСС
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

*Санголов Ю. А., Ясман Ю. Е., Худайбердина З. И.,
Минскер К. С.*

На примере простейших метилбензолов изучена роль ароматического углеводорода при деструкции полиизобутилена под действием хлоралюминиевых катализаторов: AlCl_3 , NaAlCl_4 , $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$. Показано, что термокатализитическая деструкция полиизобутилена в присутствии ароматического углеводорода сопровождается образованием трет-бутильных производных метилбензолов и полиизобутиленароматических соединений. Обнаружены граничные концентрации катализатора и температурная область, при которых деструкция полиизобутилена, сопряженная с алкилированием ароматического углеводорода макрокатионными фрагментами полимера, выражается в реакцию алкилирования метилбензола полиизобутиленом. Установлено, что активирующая роль ароматического углеводорода в снижении предельной температуры процесса катализитической деструкции заключается в связывании изобутилена за счет реакции алкилирования метилбензола мономером и в содействии фрагментации макрокатионов полиизобутилена по связи β С—С при реакции сопряженного алкилирования.

Процесс катализитической деструкции полиолефинов, и в частности полиизобутилена (ПИБ), мало изучен. Недавно показано [1], что ПИБ подвергается электрофильной деполимеризации до изобутилена (ИБ) под действием термостойких катализаторов при температурах, значительно превышающих предельную температуру полимеризации ИБ ($T_{\text{пп}}=323\text{K}$ [2]). Установлена высокая чувствительность процесса термокатализитической деструкции ПИБ к добавкам сильных электронодонорных производных слабых ароматических оснований [3], их роль в катализитической деструкции ПИБ неизвестна. Только на примере диизобутилена установлено, что катализируемый спад происходит в присутствии ароматического углеводорода и при температуре ниже предельной температуры полимеризации ИБ [4].

В настоящей работе исследована катализитическая деструкция ПИБ в широком интервале температур в присутствии некоторых метилбензолов с целью выяснения роли ароматических углеводородов в этом процессе.

Синтез и анализ катализаторов, очистка исходных соединений описаны в работах [1, 5]. Все операции с катализаторами проводили в атмосфере сухого азота. Образцы ПИБ с $M=3,5 \cdot 10^5$ и 10^3 получены полимеризацией ИБ в гептане в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (1 моль/м³) при 203 и 313 К соответственно. Каждая макромолекула содержит одну концевую или предконцевую двойную связь.

Катализитическую деструкцию ПИБ ($2 \cdot 10^{-3}$ кг) при температурах выше 373 К проводили в стеклянных ампулах в течение 1 ч. После переконденсации ИБ реакционную массу разлагали водой, вводили *n*-пентан и фильтрацией отделяли раствор от спшитого ПИБ. Затем последовательно отгоняли пентан, низкомолекулярные ПИБ и трет-бутилтолуол.

Деструкцию ПИБ с $M=10^3$ при температурах ниже 323 К проводили в стеклянном реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой, мешалкой и делительной воронкой. В реактор загружали ароматический углеводород (10^{-2} моль) и катали-

затор ($9 \cdot 10^{-5}$ моль), затем постепенно добавляли 30 вес.% раствора ПИБ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль) в хлористом метилене. Время реакции 1 ч. После водной отмычки, сушки с помощью CaSO_4 , отгонки растворителя и ароматического углеводорода получали образцы ПИБ, которые характеризовали значением ММ (эбулийоскопически в толуоле), содержанием связей $\text{C}=\text{C}$ (озонометрически) и ароматических фрагментов (спектрофотометрически).

УФ-спектры образцов снимали на спектрофотометре «Спекорд» в растворе *n*-гексана. Анализ ГЖХ низкомолекулярных продуктов проводили на приборе УХ-2, неподвижная фаза — Апиезон L (10%) на хромосорбе W. Озонограммы снимали на приборе АДС-4 конструкции ИХФ АН СССР.

Таблица 1

Данные по термокатализитической деструкции ПИБ в отсутствие растворителя (опыты 1–5) и в толуольном растворе (опыты 6–11)

Опыт, №	$M^* \cdot 10^{-3}$	Катализатор	Концен-трация, моль/м ³	T, K	Состав продуктов, вес.% ***			Свойства ПИБ		
					ИБ	струк-тури-рован-ный ПИБ	трет-бутилтолуол	ПИВ	M^*	$n_{\text{C}=\text{C}}^{**}$
1	350	AlCl_3	0,3	673	23	40	0	32	120	1,0
2	350	NaAlCl_4	0,3	673	10	25	0	63	150	0,9
3	1	NaAlCl_4	0,3	673	44	1	0	54	130	1,0
4	1	NaAlCl_4	0,3	573	20	15	0	40	140	0,9
5	1	NaAlCl_4	0,3	523	0	0	0	0	—	—
6	350	AlCl_3	0,3	473	0	25	66	9	250	0,3
7	1	AlCl_3	0,3	373	9	9	55	25	340	0,2
8	1	AlCl_3	3,0	373	3	10	55	29	320	0,5
9	1	AlCl_3	30,0	373	2	30	48	16	430	1,0
10	1	NaAlCl_4	0,3	673	0	13	76	10	230	0,1
11	1	NaAlCl_4	0,3	573	0	7	74	17	250	0,2

* M_0 и M — молекулярные массы исходного ПИБ и продукта соответственно.

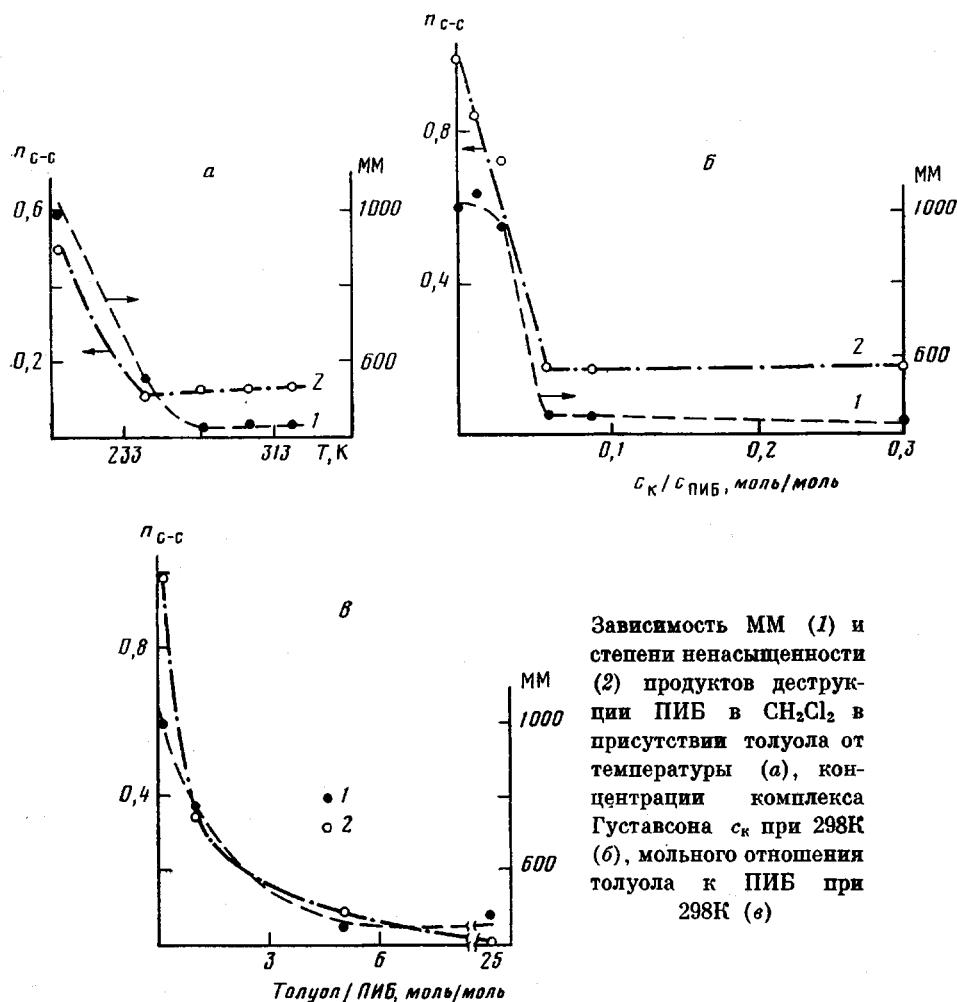
** $n_{\text{C}=\text{C}}$ — число двойных связей в молекуле ПИБ после деструкции.

*** Наряду с основными продуктами присутствуют незначительные количества других углеводородов.

Активными катализаторами реакции деструкции ПИБ при температурах 373–673 К являются AlCl_3 и комплексы на его основе. Конверсия ПИБ в присутствии этих катализаторов близка к теоретической. Данные по термокатализитической деструкции ПИБ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что основными продуктами термокатализитической деструкции ПИБ в отсутствие растворителя (опыты 1–5) наряду со структурированным полимером являются ИБ и его димеры и тримеры. При проведении деструкции ПИБ в толуольном растворе (табл. 1, опыты 6–11) содержание ИБ и низкомолекулярного ПИБ в продуктах реакции резко падает, уменьшается степень ненасыщенности образующихся тетрагентамеров ИБ. Это связано с вхождением в молекулу ПИБ толуола в виде концевой группы, что подтверждается наряду с элементным и функциональным анализами УФ-спектрами (257, 265, 272 нм, $\epsilon_{272}=42 \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{м}$). Основным продуктом деструкции ПИБ в присутствии толуола является *трет*-бутилтолуол (смесь 70% *пара*- и 30% *мета*-изомеров), образующийся в результате сопутствующей деструкции реакции алкилирования ароматического углеводорода ИБ *in situ*. Наряду с *трет*-бутилтолуолом в продуктах содержится от 7 до 30% нерастворимого ПИБ.

Реакции структурирования способствует высокая степень полимеризации исходного ПИБ, а также большая концентрация катализатора. Следует отметить, что толуол существенно снижает нижнюю температурную границу катализируемой AlCl_3 деструкции ПИБ, которая в отсутствие ароматического растворителя составляет ~ 573 К. Это позволяет для деструкции ПИБ в ароматическом растворителе использовать термически менее



Зависимость ММ (1) и степени ненасыщенности (2) продуктов деструкции ПИБ в CH_2Cl_2 в присутствии толуола от температуры (а), концентрации комплекса Густавсона c_K при 298К (б), мольного отношения толуола к ПИБ при 298К (в)

стабильные, но более активные в электрофильных реакциях [4] гомогенные комплексные катализаторы, например комплекс Густавсона состава $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$.

На рисунке, а представлена температурная зависимость среднечисленной ММ и содержания связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекуле в ходе деструкции ПИБ с $M=10^3$ в присутствии толуола под действием комплекса Густавсона. Видно, что нижняя граничная температура деструкции ПИБ для изученной системы лежит в области 193–233К. При температуре 193К протекает лишь реакция алкилирования толуола ПИБ (низкая ненасыщенность ПИБ при постоянстве ММ). При температурах выше 193К происходит деструкция ПИБ, сопровождающаяся реакцией алкилирования толуола образующимися фрагментами. Основными продуктами деструкции ПИБ при 243К являются трет-бутилтолуол и ПИБ ($M=500$), содержащий в качестве концевой группы бензольное кольцо при отсутствии структурированного полимера. Дальнейшее повышение температуры до 323К (граница термической стабильности комплекса Густавсона) не приводит к увеличению глубины деструкции и степени алкилирования толуола ПИБ.

Характер влияния концентрации катализатора на деструкцию ПИБ соответствует влиянию температуры. В частности, существует пороговая концентрация катализатора, начиная с которой (0,05 моль комплекса

Густавсона на моль ПИБ) наряду с алкилированием толуола исходным полимером происходит деструкция ПИБ (рисунок, б).

Следует отметить, что деструкция ПИБ при этих условиях в отсутствие ароматического углеводорода не происходит (рисунок, в). С увеличением концентрации толуола в системе происходит одновременное уменьшение ММ и степень ненасыщенности продукта.

Существенное влияние на деструкцию ПИБ оказывает природа растворителя и ароматического углеводорода (табл. 2). Как видно из табл. 2, ПИБ наиболее подвержен деструкции в присутствии толуола в полярном

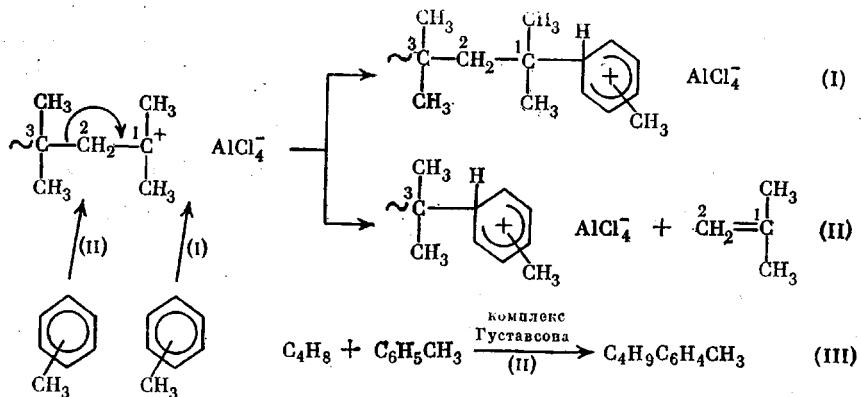
Таблица 2

Влияние природы ароматического углеводорода и растворителя на деструкцию ПИБ ($M = 10^8$, 298К)

Опыт №	Растворитель	Ароматический углеводород	Ароматиче- ский углево- дород/[ПИБ], моль/моль	Свойства ПИБ	
				M	$n_{C=C}$
1	CH_2Cl_2	C_6H_6	5	500	0,30
2	CH_2Cl_2	$C_6H_5CH_3$	5	450	0,10
3	CH_2Cl_2	$1,3-C_6H_4(CH_3)_2$	5	630	0,50
4	CH_2Cl_2	$1,2,3-C_6H_3(CH_3)_3$	5	720	0,60
5	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_3$	25	480	0,05
6	$n-C_7H_{16}$	$C_6H_5CH_3$	5	650	0,45

или в ароматическом растворителе, что связано с электрофильной природой процесса.

Участие карбокатионов в изученных превращениях ПИБ подтверждается бездеструктивным алкилированием толуола ПИБ при низких температурах и концентрациях катализатора по реакции I



При повышении температуры и концентрации катализатора вследствие усиления взаимодействия карбокатиона с противоионом [6] роль реакции I уменьшается. Становится преобладающим процесс деполимеризации ПИБ в результате взаимодействия карбониевого центра с электронами в β -положении простой связи C—C, что приводит к фрагментации ПИБ (β -распаду по реакции II). Условием протекания реакции фрагментации карбониевых ионов в растворе является высокая устойчивость образующихся конечных карбокатионов, например, за счет процессов внутренней стабилизации при сопряжении или индукции [7]. В случае катализитической деструкции ПИБ ароматический углеводород, вероятно, выполняет роль внешнего стабилизатора ионов карбония, облегчая фрагментацию полимера по реакции II, при этом возникающий в процессе деструкции ПИБ макромолекулярный фрагмент исходного карбокатиона

вступает в реакцию сопряженного алкилирования [8] с образованием ареноевых структур полизобутиленароматических соединений с $M < M_0$ ПИБ. При переходе от бензола и толуола к более основным ароматическим углеводородам глубина деструкции ПИБ уменьшается, что связано, очевидно, с увеличением стерических препятствий фрагментации. Это подтверждается высокой ненасыщенностью образующихся продуктов (табл. 2, опыты 3, 4). С другой стороны, выделяющийся согласно схеме ИБ *in situ* алкилирует другую молекулу ароматического углеводорода, например толуола, с образованием *терт*-бутилтолуола по реакции III. Химическое связывание ИБ толуолом (подобно удалению мономера из реакционной зоны) уменьшает равновесную концентрацию мономера и приводит к снижению предельной температуры деструкции ПИБ.

Таким образом, активирующая роль ароматического углеводорода в снижении предельной температуры процесса каталитической деструкции ПИБ заключается в усилении β -распада макрокатионов ПИБ при реакции сопряженного алкилирования ПИБ и в связывании ИБ при реакции прямого алкилирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Санголов Ю. А., Прочухан Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 686.
- Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979, с. 265.
- Ясман Ю. Б., Худайбердин З. И., Санголов Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 567.
- Lee R. J., Knight H. M., Kelly J. T. Industr. and Engng Chem., 1958, т. 50, № 7, с. 1001.
- Санголов Ю. А., Ясман Ю. Б., Валеев Ф. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1339.
- Катионная полимеризация / Под ред. Плеща П. М.: Мир, 1966, с. 149.
- Бетел Д., Голд В. Карбоневые ионы. М.: Мир, 1970, с. 237.
- Гребенюк А. Д., Зайцева Н. Т., Завизион Е. М. Сопряженные реакции алкилирования. — В кн.: Химия карбокатионов. Новосибирск: Новосибирский ин-т органич. химии СО АН СССР, 1979, с. 75.

Институт химии БФ АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1980

INFLUENCE OF AROMATIC HYDROCARBONS ON THE PROCESS OF CATALYTIC DEPOLYMERIZATION OF POLYISOBUTYLENE

*Sangalov Yu. A., Yasman Yu. B., Khudaiberdina Z. I.,
Minskher K. S.*

Summary

The role of aromatic hydrocarbons in the process of PIB degradation under the action of chloroaluminium catalysts: $AlCl_3$, $NaAlCl_4$, $3CH_3C_6H_5 \cdot HCl \cdot 2AlCl_3$ has been studied for simplest methyl benzenes as an example. It is shown that the thermocatalytic degradation of PIB in the presence of aromatic hydrocarbon is accompanied by the formation of *tert*-butyl derivatives of methyl benzenes and polyisobutylenearomatic compounds. The limit catalyst concentration and temperature range are found when the degradation of PIB related with alkylation of aromatic hydrocarbon by macrocationic PIB fragments degrades into the reaction of alkylation of methyl benzene by PIB. It is found that aromatic hydrocarbon as an activator of decreasing of the limit temperature of the process of catalytic degradation binds isobutylene by the reaction of alkylation of methyl benzene by the monomer and promotes the fragmentation of PIB macrocations via β C—C bond in the reaction of conjugated alkylation.