

УДК 541.64:54-128.4

## КАТИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

*Санголов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. Л. А. л.,  
Прочухан Ю. А.*

Термическая деструкция полизобутилена при температурах выше 560 К протекает как свободнорадикальная реакция деградации макроцепей по закону случая. В присутствии комплексов хлоридов алюминия распад полизобутилена осуществлялся по схеме катионной деполимеризации макроцепей.

Деполимеризация макромолекул как реакция деструкции полимеров, сопровождающаяся только отщеплением молекул мономера, характеризуется верхней предельной температурой  $T_{\text{пп}} = \Delta H / \Delta S$ .

Обычно для большинства полимеров  $T_{\text{пп}}$  при полимеризации в массе лежит весьма высоко. Исключение составляют мономеры с относительно низкими теплотами полимеризации —  $\alpha$ -метилстирол ( $T_{\text{пп}} = 340$  К) и изобутилен ( $T_{\text{пп}} = 448$  К) [1]. Но если поли- $\alpha$ -метилстирол при термическом воздействии легко деполимеризуется, что позволяет использовать этот полимерный продукт как модельный, например в работах по анализу равновесной полимеризации, то полизобутилен в этом отношении ведет себя аномально (выход мономера невелик [1]). В связи с этим представилось интересным изучить особенности реакции деструкции полизобутилена.

Термическую и термокатализитическую деструкцию ПИБ проводили в стеклянном терmostатируемом реакторе объемом  $2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> в тонком слое очищенного полимера, куда предварительно вводили раствор катализатора — AlCl<sub>3</sub> или комплексы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> с галогенидами щелочных металлов. Комплексы получали согласно работе [3] и использовали в виде толуольных растворов в концентрации 1,1—4,38 моль/л. Растворитель удаляли под вакуумом. Кинетические исследования распада ПИБ проводили волюметрическим методом. Реакцию модельного радикала (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sup>•</sup> с комплексом Na[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>3</sub>] изучали методом ЭПР в растворе в толуоле при 298—323 К (прибор ЕР-9). Образование Na в результате взаимодействия комплекса с макрорадикалом доказывали введением в реакционную массу после окончания деструкции ПИБ *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl и идентификацией продуктов реакции Вюрца (октана), а также по выделению водорода при введении H<sub>2</sub>O или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Термодеструкцию ПИБ в присутствии Na изучали при введении его в виде «металлического зеркала». Механизм реакции деструкции ПИБ в присутствии комплексных катализаторов изучали методом введения радикальных и ионных ингибиторов и по характерным реакциям при добавлении к полимеру различных соединений (арomaticкие углеводороды, алкилхлориды). Наличие ароматических фрагментов в полимере доказывали УФ-спектрами (прибор Specord UV-Vis).

Температурный интервал интенсивного распада ПИБ при тепловом воздействии лежит в пределах 600—670 К ( $E_a = 217 \pm 9$  кДж/моль), причем ниже 550—560 К выделение летучих продуктов практически не наблюдалось даже при многочасовой экспозиции (рис. 1).

Анализ продуктов термического распада ПИБ показывает (табл. 1), что независимо от температуры содержание изобутилена не превышает 20 вес. %, а основным продуктом реакции являются тяжелые (выше C<sub>4</sub>) углеводороды. Характерно, что с ростом температуры реакции в интервале 575—675 К содержание изобутилена в продуктах распада понижается в 2 раза.

Высокая температура начала термического распада ПИБ, относительно большое значение  $E_a$ , близкое по значению к энергии разрыва связи  $\text{—C}=\text{C—}$  полимера, а также наличие в продуктах реакции некратных изобутилену углеводородов (табл. 1), количество которых возрастает с рос-

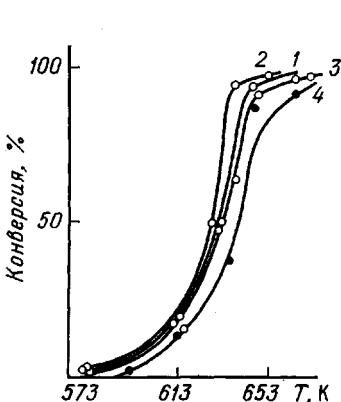


Рис. 1

Рис. 1. Термическое разложение полизобутилена с  $M=960$  (1),  $1 \cdot 10^4$  (2),  $1.2 \cdot 10^5$  (3) и  $1.02 \cdot 10^6$  (4) (навеска 1 г)

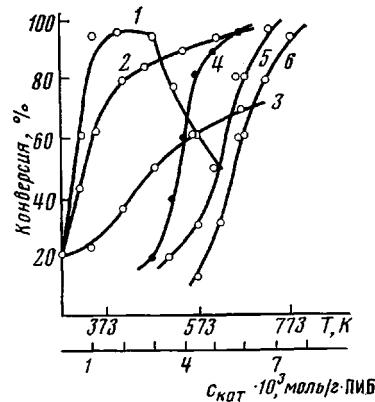


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии полизобутилена ( $M=960$ ,  $1.8 \cdot 10^3$  с; 2 г) от концентрации катализатора (1–3) и температуры (4–6) при термораспаде под влиянием комплексов  $\text{Li}[\text{AlCl}_4]$  (1, 4),  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  (2, 5) и  $\text{K}[\text{AlCl}_4]$  (3, 6). 1–3 – температура 633 К, 4–6 – количество катализатора  $4.33 \cdot 10^{-3}$  моль

том температуры, свидетельствуют о том, что термораспад полимера при повышенной температуре протекает как сложный свободнорадикальный процесс деградации полимерной цепи по закону случая с невысокой долей параллельно протекающей реакции деполимеризации.

Имея в виду, что деполимеризация ПИБ является реакцией, обратной катионной полимеризации изобутилена, можно ожидать, что с целью количественного выхода изобутилена необходимо реализовать процесс, протекающий по катионному механизму. Именно этим процессам соответствует низкая  $T_{\text{пп}}$  полимеризации изобутилена.

Использование кислотных катализаторов при термодеструкции ПИБ резко изменяет картину распада полимера по сравнению с термическим процессом. Общий выход продуктов реакции в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlCl}_5$ , нанесенного на подложки (фарфор, кварцевый песок, галогениды щелочных металлов), увеличивается с 65 до 90 вес. % (табл. 2). Изменяется и качественный состав газообразных продуктов: возрастает содержание  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_3$ -углеводородов при одновременном уменьшении в 2–3 раза количества изобутилена, появляются хлорсодержащие углеводороды. Наблюдается сплавление макромолекул и другие побочные реакции.

Очевидно,  $\text{AlCl}_3$  интенсифицирует распад ПИБ за счет увеличения

Таблица 1

**Термический распад полизобутилена  
(50 г,  $M=960$ ,  $1.8 \cdot 10^3$  с)**

T, K	Конверсия, вес. %	Продукты распада, вес. %						
		$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$	$\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8$	$\beta\text{-C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_5$ и выше
573	2,1	0,1	0,8	2,0	Следы	20,3	0,6	76,2
613	10,9	0,2	0,7	2,3	0,2	19,0	0,9	76,7
613 *	11,3	0,2	0,9	2,1	0,1	19,3	0,7	76,7
633	49,1	0,1	1,3	1,9	0,1	19,0	1,4	76,2
633 *	47,6	0,3	1,2	2,2	Следы	18,7	1,1	76,6
643	68,2	0,3	1,4	2,2	0,1	18,7	1,0	76,3
653	75,9	0,4	1,5	2,1	0,1	16,0	0,9	79,0
653 *	73,2	0,6	1,4	2,5	0,2	16,5	1,3	77,5
673	96,8	1,2	2,0	2,3	0,4	10,1	2,1	81,9

\* Полимер с  $M=2700$ .

Таблица 2

**Влияние  $\text{AlCl}_3$  на термический распад полизобутилена**  
(2 г,  $M=960$ ,  $1.8 \cdot 10^3$  с, 643 К)

$\text{AlCl}_3 \cdot 10^3$ моль/г ПИБ (носитель)	Катализа- тор: носи- тель, кг/кг	Конверсия, вес. %	Продукты распада, вес. %							
			$C_2$	$C_3$	$\text{u}_{30}-\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$	$\text{u}_{30}-\text{C}_6\text{H}_6$	$\beta\text{-C}_6\text{H}_6$	RCl	$C_5$ и выше
—	—	62,7	0,3	1,2	2,1	Сле- ды	19,1	1,0	—	76,3
1,0	—	83,6	9,4	21,4	1,0	1,8	8,0	0,5	7,2	50,7 +
5,0	—	87,2	10,0	24,2	0,9	1,6	7,1	0,3	11,7	47,2 ++
5,0 (фар- фор)	3 : 5	84,2	9,0	21,6	1,0	1,6	8,3	0,9	6,5	51,1 ++
		68,1	0,4	1,1	2,2	0,1	19,5	1,0	—	75,7
5,0 (кв. песок)	3 : 5	83,7	9,2	20,9	0,9	1,3	8,1	1,2	6,4	52,0 ++
		66,6	0,3	1,3	2,1	Сле- ды	18,6	1,1	—	76,6
5,0 (стек- ло)	3 : 5	85,9	10,4	20,0	0,6	1,5	7,6	0,6	9,7	49,6 ++
		67,0	0,2	1,5	2,0	0,2	19,0	0,9	—	76,2
5,0/NaCl	1 : 0,1	87,2	9,2	21,7	1,0	1,6	7,4	0,4	11,0	47,7 ++
5,0/NaCl	1 : 1	84,9	7,3	4,5	0,9	1,7	13,7	0,4	7,8	63,7 +
5,0/NaCl	1 : 10	76,0	0,3	1,3	0,9	1,0	20,6	0,3	Сле- ды	75,6
NaCl	—	66,7	0,3	1,1	1,7	0,1	19,3	0,9	»	76,6

Примечание. В знаменателе — количество продуктов деструкции ПИБ, полученных на индивидуальных носителях. Здесь и в табл. 3 «+» — наличие продуктов структурирования макромолекул, «++» — интенсивное смолообразование.

Таблица 3

**Влияние  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  на термическую деструкцию полизобутилена**  
(10 г,  $1.8 \cdot 10^3$  с)

ММ ПИБ	$\text{Na}[\text{AlCl}_4] \cdot 10^3$ , моль/г ПИБ	T, K	Конверсия, вес. %	Продукты реакции, вес. %							
				$C_2$	$C_3$	$\text{u}_{30}-\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$	$\text{u}_{30}-\text{C}_6\text{H}_6$	$\beta\text{-C}_6\text{H}_6$	димер изобутилена	тетрамер — пентамер изобутилена
960	1,7	643	80,0	Сле- ды	0,2	1,3	0,4	53,1	0,6	21,6	22,8
960	6,2	643	90,6	0,3	0,5	0,9	0,7	61,0	0,7	19,4	16,6
960	3,1	653	89,1	0,4	0,3	2,1	1,1	57,5	1,9	16,3	20,4
960	3,1	673	92,6	0,5	0,7	2,6	2,0	50,1	8,6	17,3	18,2 +
960	3,1	713	98,7	0,5	0,8	2,7	2,1	38,4	10,5	20,3	24,7 ++
$10^4$	6,2	643	73,2	0,4	0,2	7,3	0,3	57,6	0,1	19,8	14,3
$5,07 \cdot 10^4$	6,2	643	61,7	Сле- ды	0,7	3,9	0,5	58,8	0,9	20,1	15,6
$1,72 \cdot 10^5$	6,2	643	54,3	0,3	0,3	3,0	0,5	64,2	0,6	17,4	13,7
$1,02 \cdot 10^6$	3,1	643	37,2	0,1	0,2	1,0	0,9	57,4	0,6	19,3	20,5
			91,6	0,1	0,4	0,9	0,8	59,6	0,5	18,4	19,6

Примечание. В знаменателе — количество продуктов для времени реакции  $3,6 \cdot 10^3$  с.

вклада реакций деградации полимерной цепи при возрастающей роли реакций изомеризации и структурирования.

Следует обратить внимание на распад ПИБ в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , нанесенного на  $\text{NaCl}$ . При повышении содержания в продуктах реакции изобутилена заметно понижается количество образующихся  $C_2$ -,  $C_3$ - и хлорсодержащих углеводородов. С ростом содержания хлорида натрия в смеси  $\text{AlCl}_3$  —  $\text{NaCl}$  до соотношения 1 : 10 моль/моль указанная тенденция в изменении состава газов усиливается. Одновременно наблюдается возраста-

ние конверсии полимера с 65 вес. % для термораспада до 75—85 вес. %. В то же время катализитический распад ПИБ в присутствии индивидуального  $\text{NaCl}$  по степени превращения и составу продуктов не отличается от чисто термической реакции деструкции этого полимера.

В условиях проведения термокатализитического распада ПИБ в присутствии  $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$  возможно образование комплексных соединений типа  $M[\text{AlCl}_4]$  ( $M$  — металл I группы) [3, 4].

Использование при термической деструкции ПИБ в качестве катализатора комплекса  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  ведет к еще более резкому возрастанию в продуктах реакции содержания изобутилена (55—65 вес. %) при сохранении количества образующихся тяжелых (до пентамера изобутилена включи-

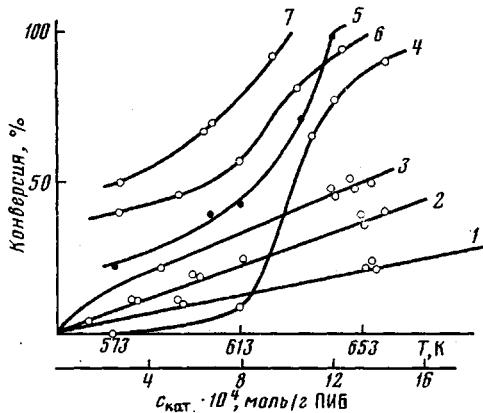


Рис. 3. Зависимость конверсии полизобутилена ( $M=960, 1,8 \cdot 10^3$  с, 2 г) от концентрации катализатора (1—3) при 573 К и температуры (5—7) при концентрации катализатора  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/г в процессе термокатализитической деполимеризации в присутствии комплексов  $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  (1, 5),  $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  (2, 6) и  $\text{Li}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  (3, 7); 4 — некатализитический распад полизобутилена

тельно) продуктов реакции (табл. 3). Одновременно наблюдается заметное понижение температуры начала распада полимера (400 К).

Увеличение времени контакта полимера с катализатором повышает конверсию до 100 вес. % при отсутствии (в отличие от использования  $\text{AlCl}_3$ ) побочных реакций изомеризации и структурирования и, очевидно, вследствие относительно низкой кислотности  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ . Одновременно, независимо от глубины протекания деструкции полизобутилена, в продуктах реакции отсутствуют галоидсодержащие углеводороды.

На процесс термокатализитической деструкции полизобутилена влияет природа катиона в комплексе  $M[\text{AlCl}_4]$ . В выбранном интервале температур и концентраций катализатора наблюдается уменьшение активности катализитических систем в ряду  $\text{Li}[\text{AlCl}_4] > \text{Na}[\text{AlCl}_4] > \text{K}[\text{AlCl}_4]$  (рис. 2), совпадающем с порядком уменьшения ионной (электростатической) характеристики соответствующих катионов щелочных металлов [5].

Дальнейшее понижение кислотности комплексных катализаторов при использовании  $M[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  ведет к еще большему увеличению доли катионной деполимеризации в общем процессе деструкции ПИБ (табл. 4) и понижению температуры начала распада полимерных продуктов до 400 К (рис. 3). Реакция деполимеризации ПИБ протекает с конверсией, близкой к 100 вес. %, при полном отсутствии продуктов структурирования макромолекул. При этом степень чистоты образующегося изобутилена составляет ~90 вес. %, а содержание  $n$ -бутиленов не превышает 1,5 вес. %.

Скорость брутто-процесса деполимеризации ПИБ пропорциональна содержанию катализатора  $M[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  и увеличивается с ростом температуры (рис. 3).

По активности в реакции распада полимера комплексы располагаются в ряд  $\text{Li}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3] > \text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3] > \text{K}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ , аналогичный ряду активности комплексов  $M[\text{AlCl}_4]$ .

Энергия активации термокатализитической деструкции ПИБ в присутствии  $M[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  в интервале температур 600—700 К составляет  $93 \pm 4$  кДж/моль, что ниже значения  $E_a$  термического распада полимера почти на 125 кДж/моль. Важно, что наблюдаемое значение  $E_a$  термокатализитического распада ПИБ близко к расчетному для реакции катионной деполимеризации полимера  $E_a = E_p + Q$  [1], где  $E_p$  — энергия активации

Таблица 4

Термокаталитическая деструкция полизобутилена в присутствии  
 $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$   
 $(M=960, 643 \text{ K}, 1.8 \cdot 10^3 \text{ с}, 10 \text{ г})$

$\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3] \cdot 10^4$ , моль/г ПИБ	Конверсия, вес. %	Продукты распада, вес. %							
		$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9$	$\alpha,\beta\text{-C}_4\text{H}_8$	$\beta\text{-C}_4\text{H}_8$	димер изобутилена	тример — пента- мер изобутилена
—	68,1	0,3	1,4	2,2	0,1	18,7	1,0	22,4	54,2
4,56	89,0	0,1	1,2	2,0	Сле- ды	63,7	0,9	12,0	20,1
8,34	96,0	0,2	1,1	1,7	»	65,1	Следы	12,1	19,8
16,45	99,0	0,3	1,2	1,8	»	70,8	»	9,7	16,1
8,34 *	100,0	0,1	0,6	1,0	»	90,1	»	3,0	5,2

\*  $3,6 \cdot 10^3 \text{ с}, 633 \text{ K}$ .

процесса роста цепи при полимеризации изобутилена,  $Q$  — тепловой эффект реакции, равный 54—71 кДж/моль.

Термокаталитическая деполимеризация ПИБ в присутствии комплексных соединений алюминия ингибируется основаниями Льюиса — сильно полярными электронодонорными соединениями, инертными в чисто термическом процессе [6], и ароматическими углеводородами. В реакционной массе найдены продукты алкилирования ароматического углеводорода (толуола) полимерными карбкатионами (идентифицированы по поглощению при 257, 265 и 272 нм в УФ-спектрах, отнесенному к *p*-замещенным производным толуола).

Совокупность экспериментальных фактов свидетельствует с большой долей вероятности о катионном характере процесса каталитической (под влиянием  $\text{M}[\text{AlCl}_4]$  и  $\text{M}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ ) деполимеризации ПИБ.

При термической деструкции распад ПИБ может начинаться с отщепления концевых групп или с разрыва связи C—C в основной цепи полимера по закону случая.

Деструкция по закону концевых групп протекает по механизму обычной катионной активации концевых ненасыщенных  $\overset{\mid}{\text{C}}=\overset{\mid}{\text{C}}$ -связей [7].

Показано, что формирование карбкатионов может протекать и по другому оригинальному пути — за счет одноэлектронного окисления полимерного свободного радикала катионом комплекса хлорида алюминия.

В процессе каталитической деполимеризации ПИБ образуется металлический натрий ( $\text{Na}$ ), легко идентифицируемый по реакциям с *n*-хлористым бутилом, водой и спиртом.

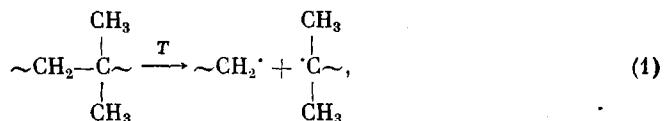
При добавлении в реакционную смесь после проведения реакции деполимеризации полимера *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  выделен октан, образующийся по реакции Вюрца в количестве до 10 вес. % в расчете на 100% -ное превращение  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}$  и  $\text{NaCl}$ . Важно, что при взаимодействии исходного комплекса с *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  образуется другой продукт — *n*-гексан согласно реакции



Исходный комплекс, реагируя с водой или этиловым спиртом, образует этан. В то же время введение  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в реакционную смесь после окончания реакции деполимеризации ПИБ приводит к образованию  $\text{H}_2$ .

Имея в виду, что при термической деструкции полимеров олефинового ряда возможно формирование свободных радикалов за счет протекания

реакции деградации макроцепей [8]



одноэлектронное окисление полимерных радикалов протекает по схеме



Возможность одноэлектронного окисления свободного радикала катионом комплекса доказана на модельной системе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\cdot} - \text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ .

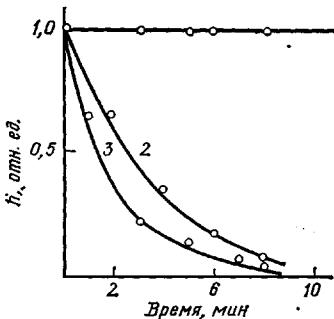


Рис. 4

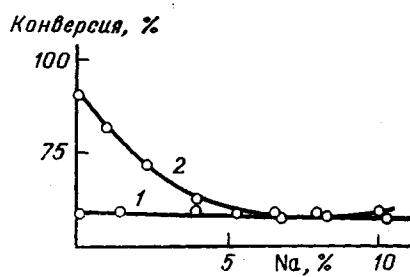


Рис. 5

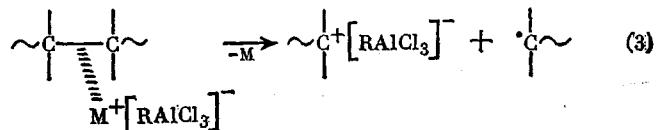
Рис. 4. Изменение интенсивности пика сигнала ЭПР ( $h$ ) во времени для  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\cdot}$  при 323 К (1),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\cdot} + \text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  при 293 (2) и 323 К (3). Эквивалентное соотношение радикал : комплекс

Рис. 5. Влияние добавок металлического натрия на термический (1) и термокатализитический (2) распад полизобутилена ( $M=750$ , 2 г,  $1.8 \cdot 10^3$  с, 633 К) под влиянием  $3.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ . На оси абсцисс – содержание натрия, % от веса катализатора. Количество Na в термическом и термокатализитическом процессах одинаково

В присутствии  $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  уменьшается интенсивность сигнала ЭПР, что свидетельствует об убыли свободных радикалов в системе (рис. 4).

Одновременно показано формирование катионов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  в этой системе. Например, при добавлении изобутилена при 195 К образуется полимер с  $M \approx 1 \cdot 10^5$  и концевыми трифенилметильными группами (поглощение в области 240–270 нм). Взятые индивидуально  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\cdot}$  и  $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  не инициируют полимеризацию изобутилена в этих условиях.

Низкие температуры начала термокатализитического распада ПИБ (существенно ниже 550–560 К) (рис. 2 и 3) свидетельствуют о возможности инициирования реакции деполимеризации в условиях практического отсутствия чисто термического процесса. В этом случае стадии одноэлектронного окисления свободных радикалов будет предшествовать разрыв связи C–C полимера под воздействием комплексного катализатора



Для макрорадикалов дальнейшее формирование макроионов протекает по реакции (2).

Для образующихся по схемам (2) и (3) карбкатионов термодинамически наиболее вероятным при температурах выше  $T_{\text{пр}}$  является элиминирование мономера по реакции, обратной катионной полимеризации изобутилена.

Косвенным доказательством протекания реакций (2) и (3) может служить влияние металлического натрия на процесс термического и термокатализитического распада ПИБ.

Введение в систему полимер — катализатор Na в количестве 1—2 вес.% приводит к понижению выхода летучих продуктов при деполимеризации ПИБ, а увеличение содержания Na до 5 вес.% нивелирует разницу между термическим и термокатализитическим процессами (рис. 5). В то же время металлический натрий не оказывает влияния на глубину термического распада полимера. Такое поведение Na в процессе каталитического распада ПИБ, вероятно, связано с сдвигом равновесия реакции (2) в сторону образования неактивных продуктов и уменьшением роли реакции распада на ионных центрах.

Таким образом, термическая деструкция ПИБ протекает преимущественно как статистический свободнорадикальный процесс деградации макромолекул по закону случая. Использование специфических комплексных катализаторов  $M[RAlCl_3]$  приводит к формированию катионных центров распада ПИБ. Реализация катионных реакций в процессе деструкции ПИБ (распад с элиминированием изобутилена как реакция, обратная росту цепи при катионной полимеризации) существенно понижает вклад вторичных реакций радикальных центров, что приводит к росту выхода мономера и глубины распада полимера. Другими словами, катализируемый слабокислыми комплексами хлоридов алюминия распад ПИБ протекает по схеме селективной катионной деполимеризации. Следовательно, аномальное поведение ПИБ в процессе термодеструкции связано с различием механизмов образования полимера (катионный) и его распада (свободно-радикальный).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.л. Ал., Вольфсон С. А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 142, 145, 245.
2. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979, с. 261.
3. Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия, 1980, с. 28, 150.
4. Харгитаи М., Харгитаи И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. М.: Мир, 1976, с. 122.
5. Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, 1951, т. 6, № 4, с. 211.
6. Санголов Ю. А., Прочухан Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 686.
7. Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1969.
8. Kiran E., Gillham J. K. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 8, p. 2045.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
17.I.1982

Институт химической физики  
АН СССР

#### CATIONIC DEGRADATION OF POLYISOBUTYLENE

Sangalov Yu. A., Minsker K. S., Berlin Al. Al.,  
Prochukhan Yu. A.

#### Summary

Thermal degradation of polyisobutylene at temperatures above 560 K proceeds as a free-radical reaction of random degradation of macrochains. In the presence of complexes of aluminium chlorides this process obeys the regularities of cationic depolymerization.