

УДК 541 (64+127)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

*Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А.,
Прочухан Ю.А.*

Изучены некоторые кинетические закономерности катионной деструкции полиизобутилена в присутствии комплексов хлоридов алюминия. В зависимости от природы катализатора и условий процесса изменяется характер иницирования реакций (по закону случая и по закону концевых групп) и соотношение параллельно протекающих реакций распада на катионных и свободнорадикальных центрах вплоть до реализации глубокой катионной деполимеризации полиизобутилена.

Термическая деструкция полиизобутилена протекает преимущественно как статистический свободнорадикальный процесс деградации макрополимеров по закону случая. Показано [1], что в присутствии катализаторов — комплексов хлоридов алюминия — термораспад ПИБ осуществляется по схеме катионной деполимеризации. Представляется интересным проследить, как эти изменения в направлении процесса распада ПИБ сказываются на кинетических закономерностях реакции.

Согласно работе [2] термокаталитическая деструкция ПИБ протекает через разрыв основной цепи по закону случая, так как первичный термический распад связи С—С носит вероятностный характер. Подтверждением сказанного может служить характер изменения скорости реакции распада ПИБ в зависимости от ММ полимерного образца и изменение ММ полимера в зависимости от глубины протекания реакции (рис. 1 и 2). Как видно из рис. 1, для термического и катализируемого комплексами $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ и $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ распада ММ исходного образца не влияет на скорость реакции деполимеризации ПИБ, а отсутствие наклона прямых наряду с резким падением ММ в ходе деструкции (рис. 2) указывает на то, что имеет место реакция деполимеризации полимера, инициирования по закону случая.

С другой стороны, наличие структурных дефектов в цепи ПИБ, какими являются концевые двойные связи, делает вероятным возбуждение катионного распада полимера по закону концевых групп. Очевидно, он может протекать и при температурах, более низких, чем температура чисто термической деструкции. Это происходит при термораспаде ПИБ под действием комплексов с более активными, чем катионы щелочных металлов, карбкатионами.

Как видно из рис. 1, скорость деполимеризации ПИБ в присутствии комплекса $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ увеличивается с уменьшением ММ исходного полимера. Однако при малых значениях ММ исходного полимера скорость деполимеризации ПИБ достигает определенного предельного значения. Это связано с тем, что при относительно больших значениях \bar{P}_n скорости реакций инициирования и деполимеризации зависят от концентрации связей С=С в полимере

$$v_i = k_i \frac{A}{\bar{P}_n} \quad [\text{кат}] \quad (1)$$

где k_i — константа скорости инициирования, A — концентрация полимера в осново-моль, \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации ПИБ.

Если длина кинетической цепи z меньше значения \bar{P}_n , то скорость ре-

акции деполимеризации определяется как

$$v_{\text{деп}} = v_{\text{к}} z \quad (2)$$

Другими словами, значение $v_{\text{деп}}$ обратно пропорционально \bar{P}_n .

В то же время при малых \bar{P}_n длина кинетической цепи определяется длиной материальной цепи полимера $z \approx \bar{P}_n$, и скорость реакции деполимеризации перестает зависеть от величины \bar{P}_n , т. е. от концентрации связей C=C в полимере

$$v_{\text{деп}} = k_{\text{д}} A \text{ [кат]} \quad (3)$$

Отклонение от линейного характера зависимости скорости реакции от $1/\bar{P}_n$ (рис. 1, кривая 4) для образцов с высокими степенями

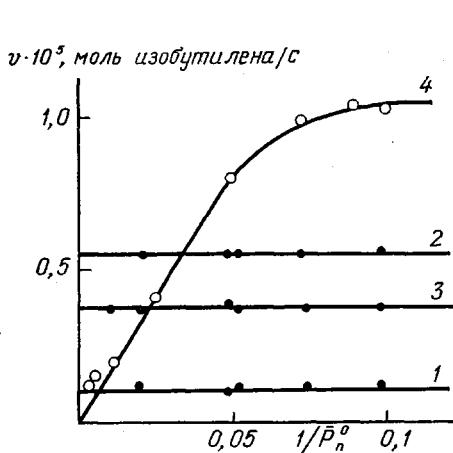


Рис. 1

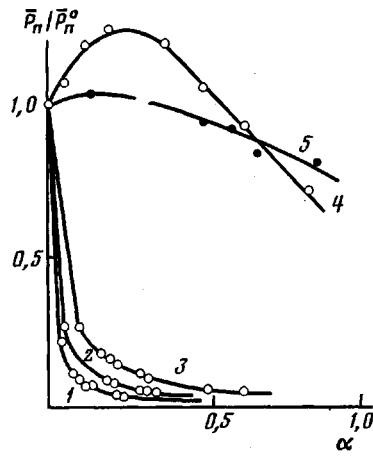
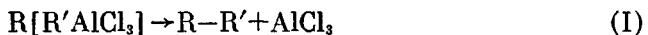


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости деполимеризации от обратной степени полимеризации ПИБ для термического распада (1) и катализитического в присутствии $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ (2), $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ (3), $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ (4). Концентрация катализатора $4,38 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ, 633 (1-3) и 430 К (4)

Рис. 2. Относительное изменение степени полимеризации ПИБ ($\bar{P}_n^0 = 1780$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5,6$; 10 г) в зависимости от глубины реакции α для термического при 633 К (1) и термокатализитического процессов (концентрация катализатора $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ) в присутствии $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ при 633 К (2), $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ при 633 К (3), $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ при 453 К (4) и $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ при 453 К ($\bar{P}_n^0 = 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,2$) (5)

полимеризации, вероятно, связано с протеканием конкурирующей реакции взаимодействия внешнесферного катиона комплекса с фрагментом противоиона, которая наблюдалась для индивидуально взятого комплекса



Образующийся по реакции (I) AlCl_3 осложняет реакцию распада ПИБ.

Возможно протекание и других реакций, в частности при малых концентрациях связей C=C не исключается возможность инициирования реакции распада ПИБ по закону случая.

Характер изменения относительной степени полимеризации испытуемого образца в зависимости от глубины распада (рис. 2) указывает на то, что в присутствии $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ происходит «выгорание» низкомолекулярной фракции ПИБ из-за большей концентрации концевых связей C=C. Такая зависимость характерна для полимеров с широким ММР (в данном случае $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5,6$). Уменьшение ширины ММР приводит к некоторому изменению картины распада ПИБ (рис. 2, кривая 5). Это характерно для ступенчатой деполимеризации, инициированной по закону концевых групп [3].

Аналогичный эффект наблюдали при деполимеризации полиформальдегида с гидроксильными концевыми группами [4].

Инициирование реакции распада ПИБ по закону концевых групп подтверждено дополнительным проведенным экспериментом на образцах поли-

мера с различной степенью гидрирования концевых двойных связей. Обнаружено (рис. 3), что глубина реакции деполимеризации ПИБ в присутствии комплексов $C_4H_9[C_2H_5AlCl_3]$ пропорциональна концентрации связей $C=C$ в полимере, т. е. в реакцию вступают лишь те молекулы, которые содержат концевые двойные связи.

Напротив, в случае деполимеризации ПИБ в присутствии комплекса $Na[C_2H_5AlCl_3]$, вызывающего при соответствующих температурах распад ПИБ, инициированный по закону случая, степень насыщенности полимерного образца практически не оказывает влияния на глубину реакции деполимеризации (табл. 1).

Таким образом, инициирование реакции деструкции ПИБ в зависимо-

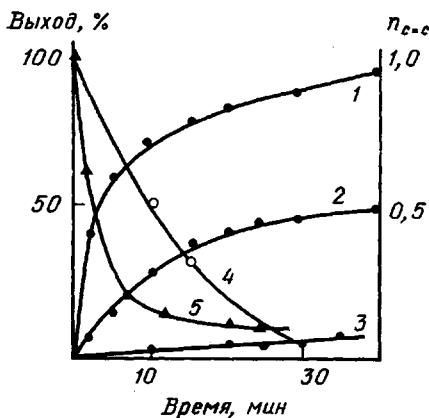
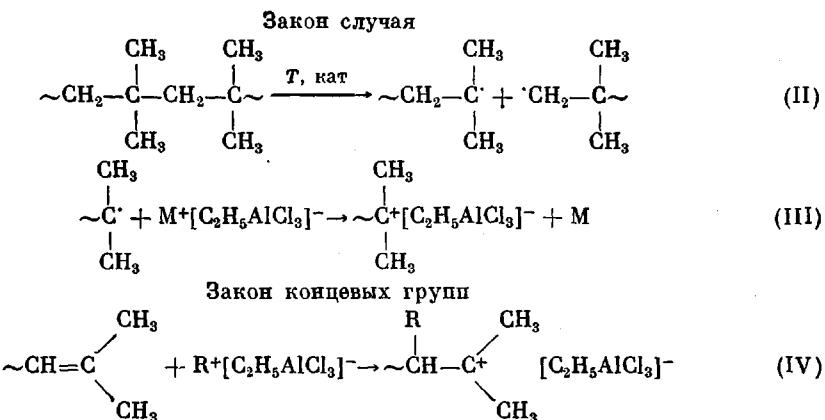
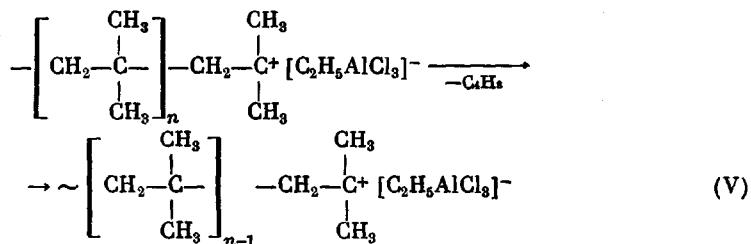


Рис. 3. Зависимость выхода изобутилена (1-3) и относительного изменения ненасыщенности полимерного остатка (4, 5) для катализируемого $C_4H_9[C_2H_5AlCl_3]$ термопрерывания ПИБ ($M=600$, 2 г) с различным содержанием числа двойных связей на молекулу полимера: 1,0 (1); 0,46 (2, 4); 0,04 (3, 5). Количество катализатора $1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ, 430 К

сти от природы (активности) внешнесферного катиона комплекса и температуры протекает либо по закону случая, либо по закону концевых групп

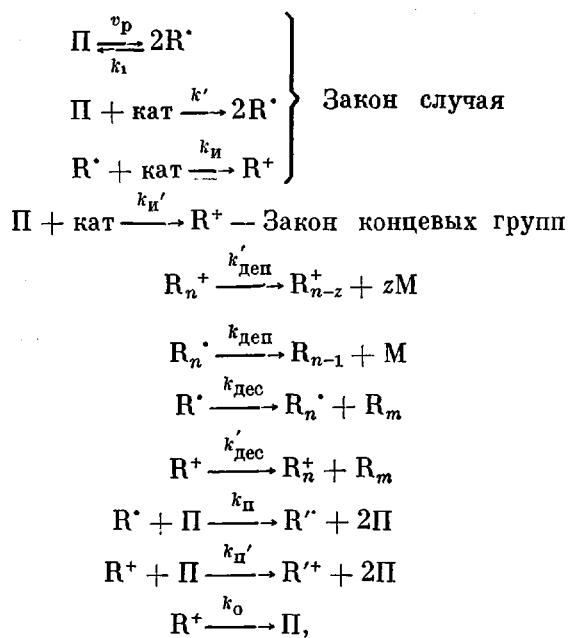


Для образованного по схеме (IV) полимерного карбкатиона при высоких температурах наиболее вероятным путем стабилизации является реакция элиминирования изобутилена (β -распад)



Вышесказанное позволяет предложить следующую кинетическую схему

му распада ПИБ:



где $v_p = v_t + k'$ [кат] — скорость образования радикалов в результате термического разрыва полимерной цепи (v_t) и под действием катализатора; k_{ii} , k_{II} , $k_{II'}$, $k_{\text{деп}}$, $k_{\text{дес}}$, $k_{II'}$, k_o — константы скоростей иницирования, деполимеризации, деструкции под действием радикальных и ионных центров, передачи цепи радикальных и ионных центров и обрыва цепи соответственно.

Таблица 1

Состав продуктов термокаталитического распада полизобутилена
в зависимости от степени гидрирования исходного полимера

Степень гидрирования, ПИБ, %	Конверсия, вес. %	Продукты распада, вес. %						
		C ₃	C ₂	u ₃₀ -C ₄ H ₁₀	α-C ₄ H ₈	u ₃₀ -C ₄ H ₈	β-C ₄ H ₈	остаток
0	90,3	1,8	3,0	4,7	Следы	63,0	2,0	30,5
54,0	87,4	1,6	3,1	6,1	0,1	58,8	1,7	29,7
96,1	84,1	2,0	2,9	10,3	Следы	55,3	1,9	27,6

Примечание. 2 г ПИБ с $M=600$; $1,8 \cdot 10^3$ с; концентрация $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ $1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ.

Для реакции, протекающей по закону случая, изменение концентрации катионов $[R^+]$ описывается как

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_{ii}[\text{кат}][R^\cdot] - k_o[R^+] \quad (4)$$

Тогда в стационарном состоянии при $d[R^+]/dt=0$, имеем

$$[R^+] = \frac{k_{ii}[\text{кат}][R^\cdot]}{k_o},$$

где

$$[R^\cdot] = -\frac{k_{ii}[\text{кат}]}{2k_1} + \sqrt{\left(\frac{k_{ii}[\text{кат}]}{2k_1}\right)^2 + \frac{v_p}{k_1}} =$$

$$= \frac{k_{\text{и}}[\text{кат}]}{2k_1} \left[\sqrt{\frac{4k_1(v_t + k'[\text{кат}])}{(k_{\text{и}}[\text{кат}])^2}} + 1 - 1 \right] \quad (5)$$

Рассмотрим два крайних случая.

А. В системе присутствует мало катализатора, т. е. только малая доля образующихся по реакции (II) полимерных радикалов превращается в полимерные ионы карбония. Это условие означает

$$\frac{4k_1(v_t + k'[\text{кат}])}{(k_{\text{и}}[\text{кат}])^2} \gg 1$$

Тогда

$$[R^+] = \sqrt{\frac{v_t + k'[\text{кат}]}{k_1}}, \quad (6)$$

а выражение для скорости распада ПИБ примет вид

$$v_i = (k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}}) \frac{k_{\text{и}}[\text{кат}]}{k_0} \sqrt{\frac{v_t + k'[\text{кат}]}{k_1}} + (k_{\text{деп}} + k_{\text{дес}}) \sqrt{\frac{v_t + k'[\text{кат}]}{k_1}} \quad (7)$$

В этом случае лимитирующей стадией в общей схеме распада ПИБ будет являться взаимодействие катализатора с полимерным радикалом.

Б. В системе присутствует много катализатора, т. е. все образующиеся радикалы превращаются в карбкатионы.

$$\frac{4k_1(v_t + k'[\text{кат}])}{(k_{\text{и}}[\text{кат}])^2} \ll 1$$

При этом условии концентрация радикалов в системе определяется как

$$[R^+] = \frac{v_t + k'[\text{кат}]}{k_{\text{и}}[\text{кат}]}, \quad (8)$$

а скорость процесса представляется следующим уравнением:

$$v_i = (k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}}) \frac{v_t + 2k'[\text{кат}]}{k_0} \quad (9)$$

Если реакция инициирования распада ПИБ включает гомолитический разрыв макромолекулы с последующим редокс-взаимодействием образованного макрорадикала с катионом комплекса (реакции II и III), то скорость деструкции ПИБ перестает зависеть от концентрации катализатора при некоторых его значениях. Определяющим фактором в данном случае будет концентрация полимерных радикалов. В то же время при активном участии катализитического комплекса в первичном распаде макромолекулы ПИБ скорость реакции распада полимера должна постоянно расти с увеличением концентрации катализатора.

На рис. 4 представлена зависимость скорости деструкции ПИБ от концентрации катализатора. Видно, что в области малых концентраций катализатора скорость реакции резко изменяется. При увеличении концентрации катализатора наблюдается уменьшение относительного изменения скорости реакции распада ПИБ.

Приведенные факты позволяют утверждать, что инициирование катализитического распада ПИБ (первичный гомолитический разрыв макромолекулы) может протекать как с участием катализатора, так и под действием температуры.

При инициировании реакции деполимеризации ПИБ по закону концевых групп (реакция IV) концентрация активных центров $[R^+]$ определяется как

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_{\text{и}}'[\text{кат}]c_n - k_o[R^+],$$

где $c_n = A/\bar{P}_n$ – концентрация двойных связей в полимере, A – концентрация полимера, осново-моль.

Уравнение для скорости реакции деполимеризации ПИБ по закону концевых групп имеет вид

$$v_2 = k_{\text{деп}}[R^+] = \frac{(k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}})k_n'[\text{кат}]}{k_o} c_n = \frac{(k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}})k_n' A [\text{кат}]}{k_o \bar{P}_n} \quad (10)$$

Выяснение механизма инициирования термокатализитического распада ПИБ не позволяет ответить на вопрос о причинах различия в селективности действия изученных катализаторов. Для этого необходимо знание

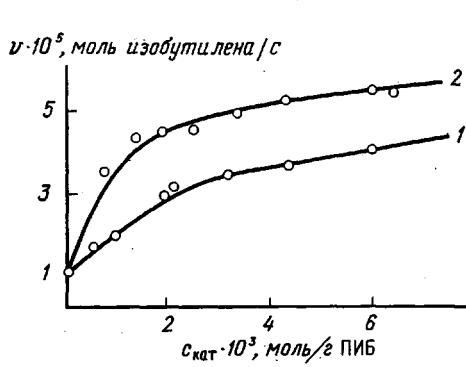


Рис. 4

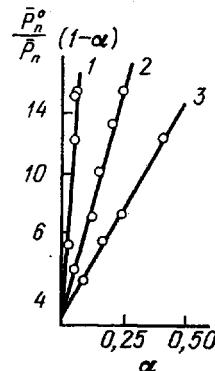


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости реакции деполимеризации ПИБ ($M=1100$, 2 г) от концентрации катализатора $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ (1), $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ (2), 633 К

Рис. 5. Зависимость $\bar{P}_n^0/\bar{P}_n(1-\alpha)$ от глубины реакции деполимеризации α для термического (1) и термокатализитического (2, 3) распада ПИБ ($\bar{P}_n^0=1780$, 10 г); 2 – $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, 3 – $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$. Концентрация катализатора $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ, 633 К

соотношения различных продуктов распада ПИБ и величины z , характеризующей количество мономерных звеньев, выделяющихся в среднем на один разрыв макромолекулы.

На рис. 5 представлена зависимость $\bar{P}_n^0/\bar{P}_n(1-\alpha)$ от глубины реакции деполимеризации α . В случае протекания реакции по закону случая из наклона прямой можно рассчитать значение z

$$\frac{\bar{P}_n^0}{\bar{P}_n}(1-\alpha) = \left(1 + \frac{\bar{P}_n^0}{z}\alpha\right), \quad (11)$$

где $z = \frac{k_{\text{деп}}}{k_o}$.

Однако величина z как соотношение констант реакций деполимеризации и обрыва может быть определена только при условии, если процесс распада полимера протекает как реакция деполимеризации. В общем случае z характеризует соотношение цепных процессов распада полимерной цепи и реакций обрыва и передачи. Эта величина равна отношению скоростей реакций деполимеризации и распада, т. е.

$$z = \frac{k'_{\text{деп}}[R^+] + k_{\text{деп}}[R^\cdot] + k'_{\text{дес}}[R^+] + k_{\text{дес}}[R^\cdot]}{v_t + k'[\text{кат}] + k_n[R^\cdot] + k_n'[R^+]} \quad (12)$$

Таким образом, если в системе присутствует мало катализатора, то, исходя из предложенной схемы, величина z должна стремиться к предельному значению.

Полученные экспериментальные данные подтверждают это положение (рис. 6). Значения z для рассматриваемых в работе процессов катализитического распада ПИБ представлены в табл. 2.

Для катализатора $C_4H_9[C_2H_5AlCl_3]$, когда реакция инициирования протекает по закону концевых групп, z можно найти из рис. 1. Наклон прямой 4 равен $v\bar{P}_n = k_{ii}A[\text{кат}]z$, а скорость деполимеризации v при малых \bar{P}_n равна $k_{ii}A[\text{кат}]$. Отсюда величина $z \approx 20$. Аналогичный результат можно получить из анализа продуктов реакции распада ПИБ различной ММ. Наличие более тяжелых, чем изобутилен, продуктов распада свидетельствует о том, что величина $z \leq \bar{P}_n$ образца. Таким образом, z находится в пределах от 20 до 33 (табл. 3).

В соответствии с значениями z в реакции распада ПИБ изученные катализаторы по селективности действия располагаются в ряд $C_4H_9[C_2H_5AlCl_3] = Na[C_2H_5AlCl_3] > Na[AlCl_4] \gg$ некатализируемый распад.

Выход мономера в указанном ряду падает с 99 до 18–20%.

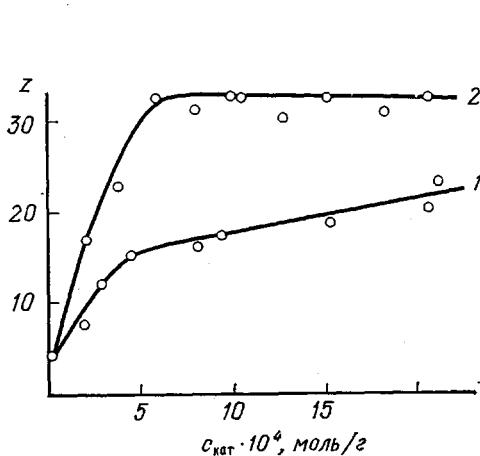


Рис. 6

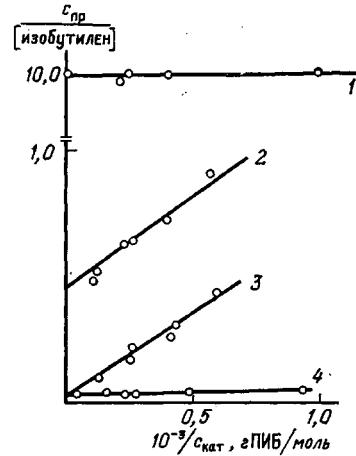


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость z от концентрации катализатора для деполимеризации ПИБ ($\bar{P}_n^0 = 1780$, 2 г) под действием $Na[AlCl_4]$ (1), $Na[C_2H_5AlCl_3]$ (2). 633 K

Рис. 7. Зависимость $c_{\text{пр}} / [\text{изобутилен}]$ от концентрации катализатора $AlCl_3$ (1), $Na[AlCl_4]$ (2), $Na[C_2H_5AlCl_3]$ (3), $C_4H_9[C_2H_5AlCl_3]$ (4) для катализитического распада ПИБ. $M = 960$, 2 г, 633 K, $1,8 \cdot 10^{-3}$ с

На основании предлагаемой кинетической схемы распада ПИБ можно оценить селективность реакции по продуктам распада и вклад реакций деполимеризации и деструкции на ионных и радикальных центрах.

Анализ продуктов и их зависимость от концентрации катализатора (рис. 7) дают возможность оценить соотношение радикальных и ионных процессов распада ПИБ и соответственно вклад реакций деструкции и деполимеризации в суммарную картину распада полимера в следующем виде:

$$\frac{[\text{изобутилен}]}{c_{\text{пр}}} = \frac{k_{\text{деп}} + k'_{\text{деп}}[R^+]}{k'_{\text{дес}} + k_{\text{дес}} \frac{k_o}{k_{ii}[\text{кат}]}} \approx \frac{k'_{\text{деп}}}{k'_{\text{дес}} + k_{\text{дес}} \frac{k_o}{k_{ii}[\text{кат}]}} , \quad (13)$$

где $c_{\text{пр}}$ — сумма всех продуктов распада ПИБ, за исключением изобутилена.

Рассчитанные, согласно выражению (13), соотношения констант приведены в табл. 4.

Видно, что в присутствии «жесткой» кислоты $AlCl_3$ протекает процесс ионной деструкции, характеризующийся относительно невысоким выходом мономера из-за параллельно протекающих побочных реакций активных центров. Менее кислые («мягкие») катализаторы $M[AlCl_4]$ и $M[RAlCl_3]$ ограничивают вклад реакций ионной деструкции за счет стабилизации карбокатионных активных центров противоионами комплексов и интенсификацию распада ПИБ по схеме ионной деполимеризации. При этом использование низких концентраций (порядка 10^{-4} моль/л) комплекс-

Таблица 2

Значение величины z при термическом и катализитическом распаде полизобутилена

Катализатор	Выход мономера, вес. %	z
$\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$	18–20	4,0
	57–66	15,0
	63–90	33,0

Примечание. $\bar{P}_n = 1780, 613 \text{ К}$, концентрация катализатора $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ.

Таблица 3

Значение величины z при катализитической деполимеризации в присутствии $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$

ММ	\bar{P}_n^0	Выход мономера, вес. %	Выход дитримеров изобутилена, вес. %	z
400	7	99,2	—	
620	11	99,2	—	
760	13	99,1	—	
870	15	99,0	—	
960	20	99,0	Следы	$20 \leq z \leq 33$
1130	33	98,0	0,5	

Примечание. Концентрация катализатора $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/г ПИБ, 453 К.

Таблица 4

Соотношение констант реакции деструкции и деполимеризации на радикальных и ионных центрах для различных катализаторов

Катализатор	$k'_\text{дес}/k'_\text{деп}$	$k_\text{дес} k_0/k_\text{деп} k_\text{и}$
AlCl_3	10,20	0
$\text{Na}[\text{AlCl}_4]$	0,46	0,90
$\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$	0,02	0,67
$\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$	0,02	0

сов $\text{M}[\text{AlCl}_4]$ и $\text{M}[\text{RAICl}_3]$ не исключает возможности параллельного про текания радикальных процессов, что понижает селективность распада ПИБ. При увеличении концентрации катализатора $\text{M}[\text{RAICl}_3]$, когда практически все полимерные радикалы превращаются в макрокатионы, достигается высокая селективность распада ПИБ, который по величине z и составу продуктов становится идентичным распаду под действием комплексов $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$.

Что касается комплексов $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$, то в соответствии с концепцией «жестких – мягких» кислотно-основных взаимодействий, они инициируют распад ПИБ преимущественно по схеме деполимеризации на ионных центрах, образующихся по реакции (IV) катализатора с концепциями двойными связями полимера. Температура реакции (423–473 К) при этом полностью исключает распад полимера по радикальному механизму.

Таким образом, в зависимости от природы катализатора и температуры реакции изменяется механизм инициирования катализитического распада ПИБ и соотношение радикальных и катионных процессов его распада вплоть до реакции глубокой катионной деполимеризации ПИБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санголов Ю. А., Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1451.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 102.
3. Берлин Ал. А., Вольфсон С. А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 142.
4. Берлин Ал. Ал. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974. 574 с.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
17.I.1982

Институт химической физики
АН СССР

KINETIC FEATURES OF CATIONIC DEGRADATION OF POLYISOBUTYLENE

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

Summary

Some kinetic regularities of cationic degradation of polyisobutylene in the presence of complexes of aluminum chloride have been studied. The character of initiation (random or via end groups) depends on the nature of catalyst and conditions of the process. The same dependence is observed for the ratio of reactions of degradation proceeding on cationic and free-radical centres up to deep cationic depolymerization of polyisobutylene.