

УДК 541.64:536.621

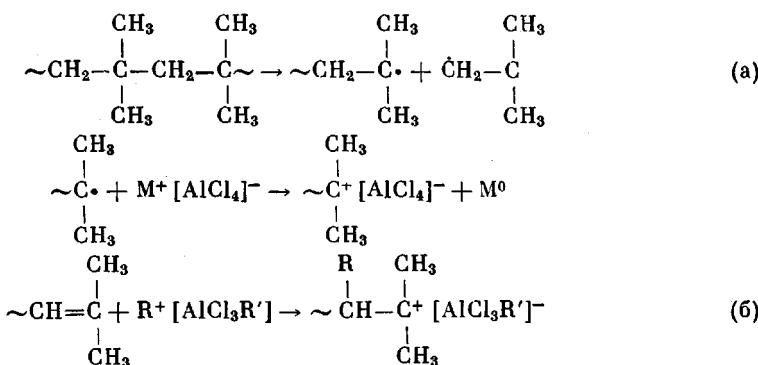
**СЕЛЕКТИВНАЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
ТЕТРАХЛОРАЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Берлин Ал. Ал.,  
Минскер К. С.

Изучены закономерности термокаталитической деструкции полизобутилена в присутствии комплексных солей типа  $\text{Me}[\text{AlCl}_4]$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ . Особенностью деструкции в присутствии солей является изменение характера инициирования в зависимости от природы металла, ММ полимера и температуры.

Особенностью термокаталитической деструкции полизобутилена (ПИБ) в присутствии тетрахлоралюминатов щелочных металлов является изменение характера инициирования процесса в зависимости от природы катализатора, ММ полимера и температуры проведения реакции.

Деструкция ПИБ в присутствии комплексных солей  $\text{R}[\text{R}'\text{AlCl}_3]$  ( $\text{R}$  – металлы первой группы или  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'$  –  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Cl) представляет собой новый интересный процесс, протекающий по схеме катионной селективной деполимеризации макроцепей с инициированием по закону случая (а) или по закону концевых групп (б):



На примере катализаторов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3]$  показано [1, 2], что в зависимости от природы катализатора, его концентрации и температуры процесса может меняться соотношение радикальных и катионных реакций распада ПИБ.

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы металла первой группы периодической системы Менделеева в комплексах  $\text{Me}[\text{AlCl}_4]$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) на каталитический распад ПИБ. Особое внимание удалено стадии инициирования процесса катионной селективной деполимеризации ПИБ.

Использовали образцы ПИБ с  $M_n^0 = (0,004-5,75) \cdot 10^5$ . Олигомерные ПИБ синтезировали методом катионной полимеризации изобутилена в изобутане ( $\text{AlCl}_3$  – 1 вес. %). Высокомолекулярные ПИБ получали полимеризацией изобутилена в этилене в присутствии  $\text{BF}_3$  на бесконечной ленте.

Деструкцию ПИБ ( $10^{-3}$  кг) проводили в заполненных аргоном термостатируемых стеклянных реакторах объемом  $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  над неподвижным слоем катализатора [3] с отводом жидких продуктов деструкции для оценки конверсии и с возвраще-

нием их в зону реакции с целью сохранения баланса двойных связей в полимерном остатке (кинетические исследования).

Так как результаты измерения  $\bar{M}_n$  образцов олиго- и полиизобутиленов методами эбуллиоскопии и ИТЭК (измерение тепловых эффектов конденсации), совпадали с точностью  $\pm 10-15\%$  с  $\bar{M}_n$ , рассчитанными по содержанию концевых двойных связей в макромолекулах (табл. 1),  $\bar{M}_n$  ПИБ оценивали озонометрически на приборе АДС-4 ИХФ АН СССР (растворитель  $CCl_4$ , внутренний стандарт – стильтбен, 273 К) [4].

Газообразные продукты деструкции ПИБ отбирали из зоны реакции и определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8МД-5 (6% вазелинового масла на трепеле Зикусевского карбера, 298 К, длина колонки 3 м).

Комплексы  $Li[AlCl_4]$  (т. пл. 416,5 К),  $Na[AlCl_4]$  (т. пл. 425 К),  $K[AlCl_4]$  (т. пл. 529–530 К) готовили сплавлением солей  $MCl$  и  $AlCl_3$  (1 : 1) в запаянных ампулах при соответствующих температурах [5].

Кинетические параметры рассчитывали по накоплению газообразных продуктов распада полимера; для функции  $\alpha=f(t)$  ( $\alpha$  – степень превращения ПИБ,  $t$  – время) коэффициент корреляции  $r=0,98$ . При распаде ПИБ по закону случая по наклону прямой можно рассчитать значения длины кинетической цепи  $z$ , характеризующей соотношение цепных процессов распада полимерной цепи и реакций обрыва и передачи

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

где  $\bar{P}_n$  – степень полимеризации ПИБ;  $r=0,95$ .

Если  $z$  меньше  $\bar{P}_n$ , то скорость деполимеризации ПИБ  $v_{dep}=v_i \cdot z$ . Из этого отношения оценивали скорость инициирования  $v_i$ .

Основными продуктами термокатализитической деструкции олиго- и полиизобутиленов в присутствии  $MeAlCl_4$  ( $Me=Li, Na, K$ ) являются углеводороды  $C_n$ , преимущественно смесь изобутана и изобутилена (табл. 2). Увеличение кислотности в ряду  $K[AlCl_4] < Na[AlCl_4] < Li[AlCl_4]$  и одновременно уменьшение температуры способствуют снижению селективности процесса в отношении изобутилена. Очевидно, условия деструкции существенно влияют на протекание реакций перераспределения по атомам С и Н полимерной цепи [6]. Жидкие продукты разложения ПИБ (от ди- до пентамеров изобутилена, включая небольшое количество некратных мономеру углеводородов, содержащих до 2 вес. % Cl) составляют в разных опытах 15–45 вес. % в расчете на превращенный полимер.

Изменение ММ исходного ПИБ и, следовательно, содержания концевых ненасыщенных связей  $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$  в макромолекулах, значительно меняет температурные пределы каталитического распада полимерных продуктов, протекающего с заметной скоростью (рис. 1). От  $\bar{M}_n$  ПИБ соответственно зависит и скорость каталитического процесса деполимеризации (в отличие от скорости чисто термической деструкции [1, 2]) (рис. 2). На характер инициирования деполимеризации ПИБ существенно влияет температура проведения процесса (рис. 3). Все это свидетельствует о заметном вкладе в брутто-процесс селективной термокатализитической деструкции олиго- и полиизобутиленов, особенно в присутствии  $Li[AlCl_4]$  реакции инициирования, протекающей по закону концевых групп. Данный факт подтверждается в серии независимых экспериментов. В частности, предваритель-

Таблица 1  
Сравнение значений  $\bar{M}_n$ , полученных различными методами

Анализ двойных связей, $\pm 5\%$	Эбуллиоскопия, $\pm 10\%$	ИТЭК, $\pm 10\%$	Анализ двойных связей, $\pm 5\%$	Эбуллиоскопия, $\pm 10\%$	ИТЭК, $\pm 10\%$
6333	6000	—	1066	1100	1135
1297	1440	—	1054	1130	860
1268	1160	—	539	—	680
1197	1190	—	445	—	555
1074	1100	—			

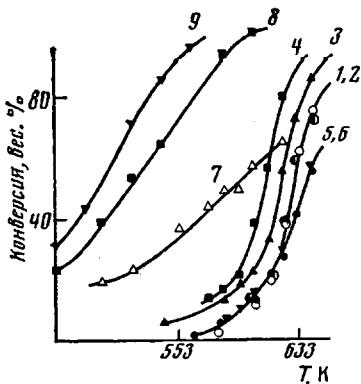


Рис. 1

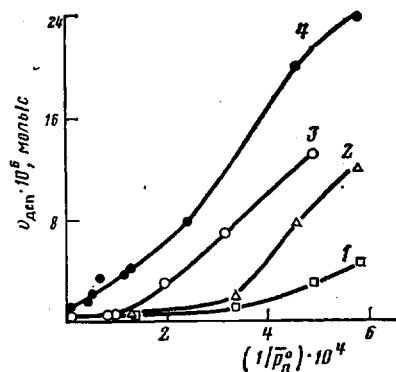


Рис. 2

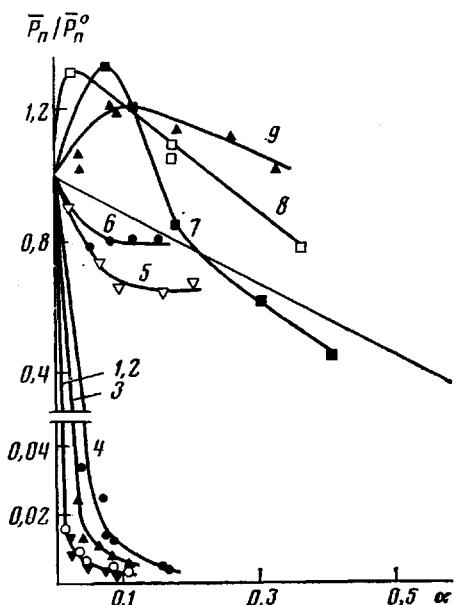


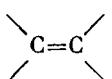
Рис. 3

Рис. 1. Зависимость конверсии ПИБ от температуры деструкции: 1, 5 – термический распад; 2, 6 –  $K[AlCl_4]$ ; 3, 7 –  $Na[AlCl_4]$ ; 1, 8 –  $Li[AlCl_4]$ ; 9 –  $AlCl_3$ .  $M_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$  (1–4) и  $1100$  (5–9). Время деструкции  $3,6 \cdot 10^3$  с. Здесь и на рис. 2 и 3 [катализатор] =  $0,5$  моль/кг

Рис. 2. Зависимость скорости деполимеризации ПИБ от обратной степени полимеризации: 1 –  $Na[AlCl_4]$ , 2 –  $Li[AlCl_4]$ , 523 К; 3 –  $Na[AlCl_4]$ , 4 –  $Li[AlCl_4]$ , 583 К

Рис. 3. Изменение относительной степени полимеризации ПИБ в зависимости от глубины превращения полимера: 1 – термодеструкция; 2 –  $K[AlCl_4]$ ; 3 –  $Na[AlCl_4]$ ; 4 –  $M_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$ ,  $Li[AlCl_4]$ , 583 К; 5 – 583 К; 6 –  $Na[AlCl_4]$ , 523 К; 7 – 583 К; 8 –  $Li[AlCl_4]$ , 523 К; 9 –  $M_n^0 = 1100$ ,  $AlCl_3$ , 523 К

ное гидрирование ненасыщенных связей



в макромолекулах

ПИБ приводит к уменьшению не только общего выхода продуктов распада ПИБ, но и к снижению селективности в отношении мономера (табл. 3).

Для термо- и термокатализитической деструкции высокомолекулярного ПИБ характерно резкое падение ММ (рис. 3). Следует отметить, что относительное понижение степени полимеризации при температурах выше 583 К наблюдается в любом случае, поскольку разрыв полимерных цепей с образованием макрорадикалов протекает при 500 К и выше [7]. Как следствие заметной роли процессов разрыва макроцепей длина кинетической цепи  $\alpha$  термокатализитической деполимеризации ПИБ в присутствии  $Me[AlCl_4]$  во много раз меньше степени полимеризации  $P_n^0$  и уменьшается при возрастании температуры реакции (табл. 4). Тенденция увеличения  $v_{dep}$  с повышением температуры четко проявляется и в ряду активности катализаторов



Характерно, что  $E_a$  процесса каталитической деполимеризации ПИБ в  $\sim 2$  раза ниже по сравнению с  $E_a$  чисто термического распада полимера (табл. 4).

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термокаталитической деструкции полимеров изобутилена  
([катализатор]=0,5 моль/кг, продолжительность реакции  $3,6 \cdot 10^3$  с)

$\bar{M}_n^0$ ПИБ	Катализатор	T, K	Конверсия, вес. %	Газообразные продукты деструкции, об. %								
				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	α-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	β-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + +изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
5,75·10 <sup>5</sup>	Li[AlCl <sub>4</sub> ]	583	10,6	2,8	0,6	6,1	38,7	1,4	4,7	40,4	5,3	79,1
		583	91,8	0,04	0,02	1,0	23,2	Следы	0,3	72,3	3,1	95,5
		543	61,1	0,02	0,04	1,0	40,2	0,1	0,2	55,4	3,0	95,6
		523	52,4	0,03	0,08	0,8	45,6	0,2	0,2	49,5	3,7	95,1
		503	38,2	0,01	0,04	1,0	53,1	0,1	0,2	42,4	3,0	95,5
		473	21,5	0,05	Следы	0,3	63,3	0,2	Следы	34,4	1,8	97,7
5,75·10 <sup>5</sup>	Na[AlCl <sub>4</sub> ]	623	53,3	2,3	0,07	3,8	22,4	1,4	9,4	58,0	2,5	80,4
		603	19,6	8,5	0,1	7,5	34,3	2,9	0,8	33,9	11,0	68,3
		583	10,8	7,5	0,1	3,3	48,3	1,7	0,6	26,7	10,5	75,0
		623	62,8	0,1	0,03	1,2	3,9	0,03	0,3	92,5	1,7	96,4
		603	55,0	0,1	Следы	1,1	6,4	0,07	0,3	89,8	2,2	96,2
		583	47,9	Следы	»	1,1	7,8	Следы	0,3	88,8	2,0	96,6
1100	K[AlCl <sub>4</sub> ]	553	35,4	»	»	0,6	13,5	0,1	0,3	78,8	6,6	92,3
		523	21,7	0,03	0,03	0,8	32,7	0,2	0,2	61,5	4,5	94,2
		603	16,3	0,5	0,07	1,7	5,0	0,1	4,0	87,1	1,6	92,1
		583	6,3	1,4	Следы	0,7	5,6	Следы	0,5	85,7	6,2	91,2

Таблица 3

Состав газообразных продуктов (об.%) термокатализитического распада ПИБ

с  $\overline{M}_n^0 = 1100$  и гидрированного на 90% ПИБ  
([катализатор]=0,5 моль/кг; продолжительность реакции  $3,6 \cdot 10^3$  с)

Катализатор	T, K	Негидрированный ПИБ			Гидрированный ПИБ		
		конверсия, вес. %	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	конверсия, вес. %	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Li[AlCl <sub>4</sub> ]	523	52,4	45,6	49,5	6,2	69,4	14,7
	583	86,0	23,2	72,3	10,7	57,8	24,4
Na[AlCl <sub>4</sub> ]	523	21,7	32,7	61,5	5,2	55,0	26,0
	583	47,9	7,8	88,8	6,9	60,4	24,0
AlCl <sub>3</sub>	523	69,6	62,1	27,9	26,4	78,4	10,3

Таблица 4

Кинетические параметры процесса термокатализитической деструкции ПИБ  
с  $\overline{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$  в присутствии тетрахлоралюминатов щелочных металлов  
([катализатор]=1 моль/кг)

Катализатор	T, K	<i>z</i> ( $\pm 10\%$ )	<i>v</i> <sub>деп</sub> $\cdot 10^7$ , моль/с ( $\pm 4\%$ )	<i>v</i> <sub>и</sub> $\cdot 10^2$ , моль/с ( $\pm 15\%$ )	<i>E</i> <sub>a</sub> , кДж/моль ( $\pm 16\%$ )
-	583	4,0	0,8	0,2	235
	603	2,5	3,6	1,4	
	623	2,5	10,0	4,0	
Li[AlCl <sub>4</sub> ]	583	10,0	5,6	0,6	110
	603	7,8	13,4	1,7	
	623	6,2	26,8	4,3	
Na[AlCl <sub>4</sub> ]	583	9,5	3,0	0,3	105
	603	6,9	5,7	0,8	
	623	5,6	13,4	2,4	
K[AlCl <sub>4</sub> ]	583	4,0	1,4	0,4	140
	603	3,0	3,4	1,1	
	623	3,0	11,0	3,7	

Таким образом, особенностью селективной термокатализитической деструкции ПИБ на комплексных солях Me[AlCl<sub>4</sub>] (Me=Li, Na, K) является изменение характера инициирования реакции деструкции в зависимости от природы катализатора, ММ полимера и температуры проведения процесса. Вклад реакций, протекающих по закону случая, возрастает с понижением кислотной силы катализатора. Одновременно повышается выход изобутилена и уменьшаются вторичные превращения мономера в зоне деструкции ПИБ.

## ЛИТЕРАТУРА

- Санголов Ю. А., Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1451.
- Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Санголов Ю. А., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1458.
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1972, с. 87, 108.
- Позняк Т. И., Лисицын Д. Н., Новиков Д. Д., Берлин Ал. Ал., Дьячковский Ф. С., Прочухан Ю. А., Санголов Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1424.
- Фурман А. А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980, с. 143.

6. Лапидус А. А., Липович В. Г., Тишикина Т. Ф., Исаков Я. И., Миначев Х. М.,  
Эйдус Я. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 827.  
7. Malhotra S. L., Mink Ly., Blachard L. P. J. Macromolec. Sci. A, 1982, v. 18, № 3, p. 455.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
28.V.1984

Институт химической физики  
АН СССР

**SELECTIVE THERMOCATALYTIC DEGRADATION OF ISOBUTYLENE  
POLYMERS IN THE PRESENCE OF ALKALINE METALS  
TETRACHLOROALUMINATES**

Ivanova S. R., Ponedel'kina I. Yu., Berlin Al. Al., Minsker K. S.

**S u m m a r y**

The regularities of thermocatalytic degradation of polyisobutylene in the presence of  $M[AlCl_4]$  complex salts, where M is Li, Na, K, have been studied. The degradation in the presence of salts proceeds with the change of the character of initiation depending on the nature of a metal, MM of a polymer and temperature.