

УДК 541.64:547.313.4

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ

Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Романко Т. В.,
Карпасас М. М., Минскер К. С.

Термическая деструкция полизобутилена и бутилкаучука в присутствии хлорида магния активируется химически связанной водой, что подтверждается результатами эксперимента и квантовохимических расчетов. Особенностью термокаталитической деструкции является сочетание процессов инициирования по «закону случая» и по «закону концептных групп».

Термическая деструкция ПИБ выше 500 К протекает как свободнорадикальная деградация макроцепей с образованием широкой гаммы газообразных и жидких продуктов. Использование в качестве катализаторов комплексных соединений $\text{Me}[\text{RAICl}_3]$ и $\text{R}'[\text{RAICl}_3]$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$) позволяет значительно повысить селективность процесса и осуществить распад ПИБ по схеме катионной деполимеризации, при этом разложение полимера в присутствии хлоридов металлов (LiCl , NaCl , KCl) по степени превращения и составу продуктов не отличается от чисто термического процесса [1, 2].

Поиск новых химических соединений — катализаторов селективной деструкции ПИБ интересен как с точки зрения изучения фундаментальных закономерностей реакции электрофильной деполимеризации полиолефинов, так и возможного их практического применения.

Использовали образцы олиго- и полизобутиленов с $M_n=(0,004-5,75)\cdot10^5$, а также бутилкаучука (БК) с $M_n=(0,17-3,2)\cdot10^5$, содержащего не более 1,6% изопреновых звеньев.

Деструкцию полимеров проводили в термостатируемых стеклянных реакторах объемом 20 см³ как с испарением жидких продуктов деструкции (для оценки конверсии), так и с возвратом их в зону реакции (для сохранения баланса двойных связей в полимерных продуктах). Кинетические параметры: скорость реакции v и длину кинетической цепи $z=v/v_i$, где v_i — скорость инициирования рассчитывали по накоплению мономера во времени и уменьшению значений M_n полимерных продуктов в процессе деструкции. M_n ПИБ оценивали озонометрически (АДС-4, ИХФ АН СССР) [3], M_n БК — методом гель-хроматографии («Waters Associates», USA).

Газообразные продукты деструкции анализировали хроматографически (прибор ЛХМ-8МД-5, 6% вазелинового масла, нанесенного на трепел Зикеевского карьера, 298 К).

Кристаллогидраты хлоридов металлов сушили при соответствующих температурах согласно работе [4]. MgOHCl получали по методике [5].

Квантовохимические расчеты молекул H_2O , HCl , MgOHCl и аквакомплексов хлоридов Li и Mg проводили методом MO ЛКАО в приближении ППДП/2. Так как кристаллогидраты изученных хлоридов металлов характеризуются сравнительно рыхлой структурой [6], статические индексы реакционной способности определяли в приближении изолированной молекулы. Равновесную геометрию молекул и молекулярных комплексов оптимизировали в рамках ППДП/2 по методу сопряженных градиентов [7] с точностью 0,01 Å по длинам связей и 1° по углам.

Безводные хлориды Li, Mg, Ca, Ba катализитических свойств при термической деструкции ПИБ не обнаруживают. Однако среди кристаллогидратов резко выделяются аквакомплексы хлористого магния $\text{MgCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 4$), которые оказались эффективными катализаторами термического распада ПИБ и БК (рис. 1). Выход изобутилена в газовой фазе составляет 95–99 об.% при любой конверсии полимерных продуктов (табл. 1).

Случайный разрыв макромолекул реализуется независимо от величины ММ полимеров (рис. 2). Скорость элиминирования изобутилена при де-

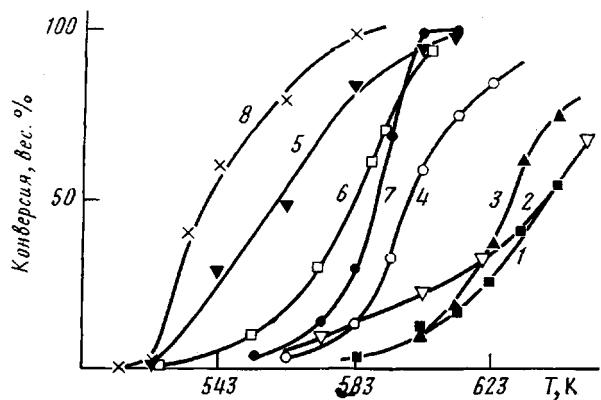


Рис. 1. Зависимость конверсии ПИБ и БК ($\bar{M}_n^0 = 3,20 \cdot 10^5$) от температуры: 1 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 1100$; 2 – БК; 3 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$ (термическая деструкция); 4 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$ (деструкция в присутствии 2 моль/кг $MgCl_2 \cdot 4H_2O$); 5 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 1100$ (деструкция в присутствии 2 моль/кг $MgCl_2 \cdot 4H_2O$); 6 – БК; 7 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$; 8 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 1100$ (деструкция в присутствии 2 моль/кг $MgCl_2 \cdot 4H_2O$)

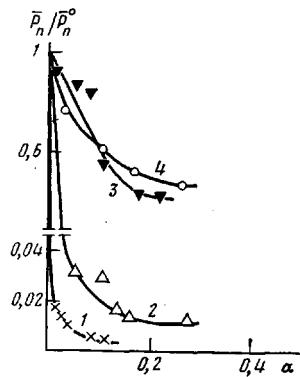


Рис. 2

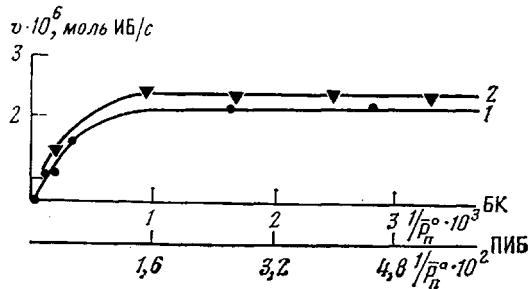


Рис. 3

Рис. 2. Изменение относительной степени полимеризации от глубины превращения α при 583 К: 1 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$ (термодеструкция); 2 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^5$; 3 – ПИБ, $\bar{M}_n^0 = 1100$; 4 – БК, $\bar{M}_n^0 = 3,20 \cdot 10^5$ (деструкция в присутствии 1 моль/кг $MgCl_2 \cdot 2H_2O$)

Рис. 3. Зависимость скорости распада полимеров при 583 К в присутствии 1 моль/кг $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ от обратной степени полимеризации: 1 – ПИБ, 2 – БК

полимеризации ПИБ и БК меняется в небольших пределах с уменьшением длины полимерной цепи \bar{P}_n^0 (рис. 3), но в то же время зависит от содержания концевых связей С–С. В частности, значительно снижается (в ~7 раз) общий выход продуктов реакции деструкции ПИБ, гидрированного на 90% ($\bar{M}_n^0 = 1100$, $T = 583$ К, $[MgCl_2 \cdot 2H_2O] = 2$ моль/кг).

Как следствие преобладания реакций деградации полимерных молекул по «закону случая», длина кинетической цепи z в селективной деполимеризации ПИБ и БК намного меньше длины материальной цепи \bar{P}_n^0 . Следует отметить, что при деструкции БК значения z приближаются к расстоянию между изопреновыми звенями. В случае ПИБ величины z и v_n соизмеримы со значениями этих параметров в чисто термическом процессе разложения полимеров (табл. 1). Таким образом, особенностью термокаталитической деструкции ПИБ и БК в присутствии $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ($n=1, 2$) является сочетание процессов инициирования по закону случая и по «закону концевых групп».

Определяющую роль при формировании каталитически активных хлоридов магния играет кристаллизационная вода. Среди известных аквакомплексов наиболее эффективны $MgCl_2 \cdot H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, при этом наличие второй молекулы воды не влияет на скорость деполимеризации, так как температура перехода дигидрата в моногидрат (515 К) заметно ниже тем-

Таблица 1

Конверсия, выход изобутилена за 1 ч и некоторые кинетические параметры термокатализитической деструкции ПИБ и БК в присутствии 1 моль/кг $MgCl_2 \cdot nH_2O$

Катализатор	T, K	Конверсия, вес. %		Выход ИБ, об. %		$\pm 10\%$		$v \cdot 10^7$, моль ИБ/с ($\pm 5\%$)		$v_{IB} \cdot 10^7$, моль/с ($\pm 12\%$)	
		ПИБ	БК	ПИБ	БК	ПИБ	БК	ПИБ	БК	ПИБ	БК
—	583	1,1	15,4	—	95,5	4,0	6,0	0,8	2,4	0,2	0,4
—	603	8,5	25,0	78,3	96,8	2,5	5,5	3,6	9,0	1,4	1,6
—	623	36,2	48,2	84,5	97,0	2,5	3,8	10,0	15,3	4,0	4,0
$MgCl_2 \cdot nH_2O$ ($n=1,2$)	583	12,4	27,4	96,2	96,0	9,9	88,0	6,5	14,0	0,7	0,2
	603	81,9	92,0	99,5	96,4	8,1	68,0	13,4	25,0	1,7	0,4
	623	100,0	100,0	99,5	97,0	7,1	48,0	29,8	35,0	4,2	0,8
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	583	11,4	19,7	90,1	93,1	9,4	72,0	6,5	7,7	0,7	0,1
	603	36,2	31,6	92,4	92,0	6,8	70,0	12,4	14,5	1,8	0,2
	623	62,0	35,9	98,6	97,0	—	56,0	—	20,4	—	0,4

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 $\bar{M}_n^0 = 5,75 \cdot 10^6$ (ПИБ) и $3,20 \cdot 10^6$ (БК).

Таблица 2

Изменение выхода продуктов катализитической деструкции ПИБ после обработки катализаторов водяным паром
($T=603$ K, [катализатор]=2 моль/кг, время 60 мин)

Катализатор	Конверсия до обработки, вес. %		Конверсия после обработки, вес. %	
	ПИБ	БК	ПИБ	БК
$MgCl_2$ (безводный)	8,3	21,2	71,7	73,2
$MgCl_2 \cdot nH_2O$ ($n=1,2$)	100,0	100,0	—	—
Повторно используемый				
$MgCl_2 \cdot xH_2O$ * ($x=8$ вес. %)	23,3	48,0	60,2	71,2
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	59,5	45,2		
Повторно используемый				
$MgCl_2 \cdot yH_2O$ *	15,3	29,2	38,1	33,3

* x, y — количество воды в катализаторе, оставшееся после деструкции ПИБ в присутствии $MgCl_2 \cdot nH_2O$ и $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ соответственно; значение y не определялось.

пературы реакции (523–623 K). В условиях деструкции ПИБ и БК количество кристаллизационной воды оказывается не только на степени гидролиза [4]



(по этой причине $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ менее активен по сравнению с $MgCl_2 \cdot nH_2O$, где $n=1, 2$), но и на активности повторно используемых катализаторов (табл. 2). Обработка безводного $MgCl_2$, а также $MgCl_2 \cdot xH_2O$ (x — количество воды, оставшееся после деструкции) водяным паром позволяет частично восстановить их катализитические свойства.

Деструкция ПИБ и БК в присутствии продуктов гидролиза ($MgOHCl$ и газообразного HCl) по конверсии не отличается от термического распада ПИБ. Это подтверждается и расчетами квантовохимических характеристик соответствующих молекул. Достаточно большие положительные заряды на атомах водорода в аквакомплексах $MgCl_2$ находятся в соответствии с высокими значениями конверсии ПИБ и БК (табл. 3), что коррелирует с зависимостью кислотных свойств протонодонорных соединений от заряда на атомах водорода [8]. Как видно из табл. 3, $MgCl_2 \cdot H_2O$ является более стабильным по энергии комплексом, чем $LiCl \cdot H_2O$, что соответствует данным по термической устойчивости моногидратов $MgCl_2$ и $LiCl$ [4]. Учитывая важную роль кристаллизационной воды в процессе деполимеризации, можно предположить, что именно низкая температура

Таблица 3

Некоторые квантовохимические характеристики катализаторов и значения конверсии деполимеризации ПИБ и БК в их присутствии
($T=603$ К, [катализатор]=2 моль/кг, время 60 мин)

Катализатор	E^* , кДж/моль	q_H	Конверсия, вес. %	
			ПИБ	БК
H ₂ O	—	0,142; 0,142	—	—
HCl	—	0,090	8,3	20,1
MgOHCl	—	0,070	8,5	23,4
LiCl·H ₂ O	-131	0,182; 0,182	9,1	21,2
MgCl ₂ ·H ₂ O	-265	0,166; 0,194	100	100
MgCl ₂ ·2H ₂ O	-260	0,146; 0,185 **	100	100
MgCl ₂ ·4H ₂ O	-216	0,158; 0,165 **	59,5	45,2

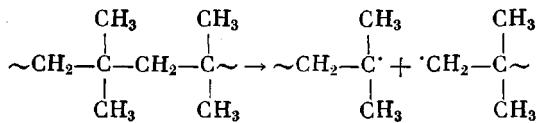
* Энергия комплексообразования хлоридов металлов с водой в расчете на одну молекулу воды.

** Значения q_H практически одинаковы во всех молекулах воды дигидрата и тетрагидрата соответственно; приводятся q_H одной молекулы.

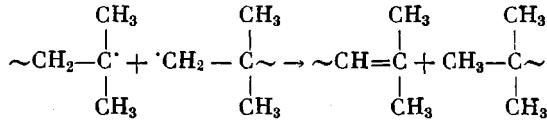
обезвоживания (384–425 К) является причиной неактивности LiCl·H₂O в термической деструкции ПИБ и БК.

Полученные результаты позволяют представить схему процесса распада ПИБ в присутствии кристаллогидратов хлорида магния.

1. Инициирование по закону случая

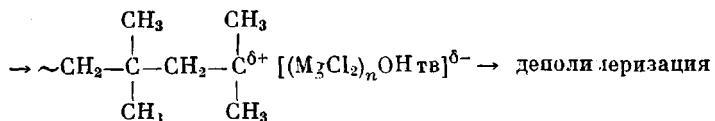
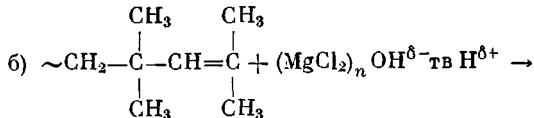
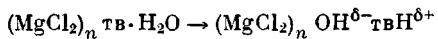


Диспропорционирование



2. Инициирование по закону концевых групп

а) формирование каталитически активного соединения [9]



→ деполимеризация

Таким образом, анализ экспериментальных данных и квантовохимических расчетов показывает, что активность кристаллогидратов хлорида магния в термической деструкции ПИБ обусловлена наличием в катализаторах химически связанной воды.

Литература

- Санголов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1451.
- Берлин А. А., Минскер К. С., Санголов Ю. А., Прочухан Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1458.

3. Позняк Т. И., Лисицын Д. М., Новиков Д. Д., Берлин А.л. А.л., Дьячковский Ф. С., Прочухан Ю. А., Санголов Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1424.
4. Фурман А. А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980, с. 26, 77.
5. Пат. 55-66906 (Япония), 1980.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: 1961, с. 489, 490, 492.
7. Fletcher R., Reeves C. M. Computer J., 1964, v. 7, № 2, p. 149.
8. Дункин Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, с. 225.
9. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978, с. 109.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
2.X.1984

THERMOCATALYTIC DEGRADATION OF ISOBUTYLENE POLYMERS IN THE PRESENCE OF MAGNESIUM CHLORIDES

Ivanova S. R., Ponedel'kina I. Yu., Romanko T. V.,
Karpasas M. M., Minsker K. S.

S u m m a r y

The activation of thermal degradation of polyisobutylene and butyl rubber with chemically binded water in the presence of magnesium chloride has been shown experimentally and with the aid of quantum-chemical calculations. The combination of the processes of initiation following the «random law» and the «end groups law» is a feature of thermocatalytic degradation.