

7. O'Cara J. F., Jones A. A., Hung C.-C., Inglefield P. T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1117.
8. Старцев О. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ. 1975. 198 с.
9. Шут Н. И., Клименко Н. В., Дущенко В. П., Болотина Л. Т., Валентик Н. М. Пласт. массы. 1985. № 7. С. 24.
10. Садовская Г. А., Словохотова Н. А., Сенявин М. А., Никашина В. А. Радиационная химия полимеров. М., 1966. 408 с.
11. Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Толчинский О. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М., 1983. С. 115.
12. Никашина В. А., Словохотова Н. А., Сенявин М. А. // Тр. II Всесоюз. совещ. по радиц. химии. М., 1962. С. 596.

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию:
2.X.1986

УДК 541(127+64)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ИНИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Берлин Ал. Ал., Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р.,
Минскер К. С., Карпасас М. М.

Процесс катализитической деструкции ПИБ зависит от температуры, ММ полимера, природы катализатора и характеризуется протеканием реакций по закону случая и(или) закону концевых групп [12]. Величина длины кинетической цепи z , определяемая в конкретных условиях как характеристика либо суммарного процесса, либо одного из двух возможных процессов, позволяет обсуждать лишь частные случаи деструктивных реакций, протекающих в полимерных продуктах в присутствии катализатора и не дает представления о вкладе в общий процесс каждой из конкретных реакций – деполимеризации по закону концевых групп и деструкции по закону случая с последующей деполимеризацией образующихся фрагментов. В различных условиях доля этих конкурирующих процессов различна, и, следовательно, суммарной величины z , а также прочих кинетических параметров (например, константы инициирования), недостаточно для полного описания процесса деструкции ПИБ. В связи с этим возникает необходимость создания математического аппарата для описания кинетики катализитической деструкции ПИБ, с помощью которого можно одновременно характеризовать вклад в инициирование процесса деструкции реакций, протекающих как по закону случая, так и по закону концевых групп.

Использовали образцы олиго- и полиизобутиленов с $M=8 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5$.

Катализитическую деструкцию полимерных продуктов осуществляли в присутствии катализатора NaAlCl_4 при 473 К по методике [3], позволяющей получать необходимые для расчетов низкие значения глубины превращения полимера в широких временных интервалах экспозиции. Экспериментально установленная концентрация катализатора $1 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера давала возможность нивелировать влияние процесса диффузии полимерных молекул к поверхности катализатора на кинетические закономерности изучаемого процесса.

ММ, необходимую для расчета степени полимеризации исходных образцов, определяли озонометрически на приборе АДС-4 ИХФ АН СССР [4] при 273 К в CCl_4 , предварительно очищенном перегонкой и озонированием (ошибка определений 3%) и (для образцов с $M=3 \cdot 10^3$ и менее) методом криоскопии в нафталине [5] (ошибка метода 5%).

Результаты обрабатывали на микро-ЭВМ «Электроника-Б3-21» с использованием метода наименьших квадратов.

Процесс катализитической деструкции ПИБ в присутствии NaAlCl_4 сопровождается образованием газообразных продуктов с преимущественным содержанием изобутилена и изменениями макроцепей по реакции деградации за счет разрыва по закону случая. Суммарный процесс деструкции ПИБ описывается уравнением, характеризующим вклад конку-

рирующих реакций как по закону случая, так и по закону концевых групп и предполагающим стационарность концентрации активных центров деполимеризации и быстрый рост цепи деполимеризации

$$-\frac{d[\Pi]}{dt} = z_k k_{ik} c_k + k_{ic} z_c [\Pi] \quad (1)$$

Здесь $[\Pi]$ – концентрация полимера; k_{ik} и k_{ic} – константы скорости инициирования соответственно по закону случая и закону концевых групп; z_c и z_k – длина кинетической цепи деполимеризации по закону случая и закону концевых групп; c_k – концентрация концевых двойных связей.

Следует отметить, что реакцию деполимеризации по закону концевых групп инициируют двойные связи, расходующиеся в процессе инициирования. Пусть изменение концентрации инициирующих процесс двойных связей в ходе деполимеризации происходит по экспоненциальному закону $c_k = c_{k0} e^{-k_{ik} t}$ (c_{k0} – исходное содержание двойных связей). Тогда решение уравнения (1) представляется в виде

$$[\Pi] = e^{-k_{ic} z_c t} + \frac{k_{ik} z_k c_{k0}}{k_{ik} - k_{ic} z_c} (e^{-k_{ik} t} - e^{-k_{ic} z_c t}) \quad (2)$$

Определение величин k_{ik} , z_k , k_{ic} , z_c возможно на начальных стадиях процесса деструкции, когда $[\Pi] \ll 1$ и $t \ll 1/k_{ik}$, и можно не учитывать изменения концентрации концевых двойных связей. Тогда убыль полимера (волях от исходного) характеризуется уравнением

$$[\Pi] = 1 - k_{ic} z_c t - k_{ik} z_k c_{k0} t \quad (3)$$

Молекулярная масса ПИБ в момент времени t при соответствующей величине ненасыщенности образца, равной $n = n_0 + k_{ic} t$, описывается уравнением

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{[\Pi]}{n} \simeq \frac{1 - k_{ic} z_c t - k_{ik} z_k c_{k0} t}{n_0 \left(1 + \frac{k_{ic} t}{n_0}\right)} \simeq \\ &\simeq \bar{M}_n^0 \left(1 - k_{ic} z_c t - k_{ik} z_k c_{k0} t - \frac{k_{ic} t}{n_0}\right). \end{aligned}$$

Здесь $\bar{M}_n^0 = 1/n_0 = 1/c_{k0}$, что соответствует наличию одной концевой двойной связи на каждой макромолекуле ПИБ.

Выражение для относительной степени полимеризации ПИБ в ходе деструкции

$$\bar{P}_n / \bar{P}_n^0 = 1 - k_{ic} z_c t,$$

с учетом изменения глубины превращения

$$d\alpha = \Delta [\Pi] = (k_{ic} z_c + k_{ik} z_k c_{k0}) t$$

имеет вид

$$\left(\frac{d\bar{P}_n / \bar{P}_n^0}{d\alpha}\right) = - \frac{k_{ic} z_c + k_{ic} \bar{P}_n^0 + \frac{k_{ik} z_k}{\bar{P}_n^0}}{k_{ic} z_c + \frac{k_{ik} z_k}{\bar{P}_n^0}} \quad (4)$$

При условии, что длина кинетической цепи z_c во много раз меньше степени полимеризации \bar{P}_n^0 , т. е. $z_c \ll \bar{P}_n^0$, уравнение (4) можно упростить

$$\frac{d\bar{P}_n / \bar{P}_n^0}{d\alpha} = - \frac{k_{ic} \bar{P}_n^0 + \frac{k_{ik} z_k}{\bar{P}_n^0}}{k_{ic} z_c + \frac{k_{ik} z_k}{\bar{P}_n^0}}. \quad (5)$$

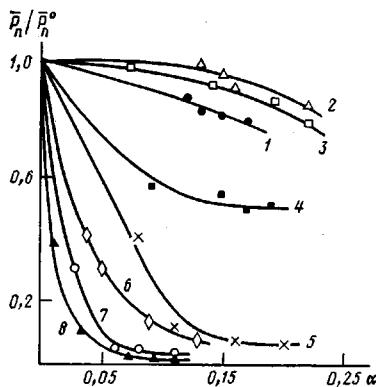


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость изменения относительной степени полимеризации ПИБ от степени превращения при 473 К. $M=840$ (1), 970 (2), 1100 (3), 2760 (4), $2 \cdot 10^4$ (5), $4 \cdot 10^4$ (6), $1 \cdot 10^5$ (7) и $2 \cdot 10^5$ (8)

Рис. 2. Зависимость приведенной относительной степени полимеризации полизобутилена $\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{d\alpha}$ от исходной степени полимеризации. Пояснения в тексте

Рис. 3. Зависимость $\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{dt}$ от степени полимеризации ПИБ

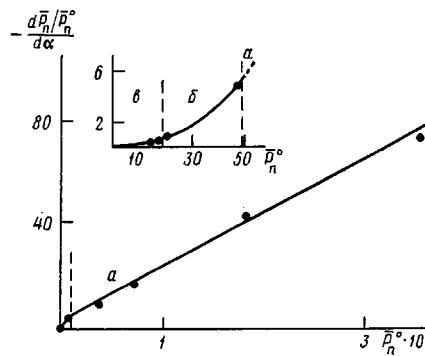


Рис. 2

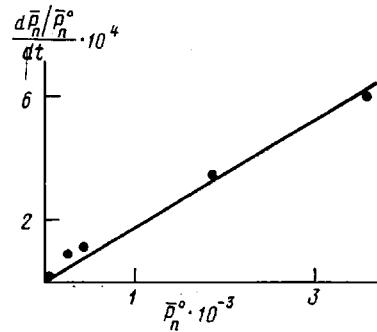


Рис. 3

Для упрощения расчетов кинетических параметров рассмотрим ряд предельных случаев для различных диапазонов ММ.

1. При существенно малом вкладе реакций, протекающих по концевым группам (высокие ММ), т. е. при

$$\frac{k_{ик} z_k}{\bar{P}_n^0} \ll k_{ic} z_c \ll k_{ic} \bar{P}_n^0$$

выражение для приведенной относительной степени полимеризации имеет вид

$$\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{d\alpha} = - \frac{\bar{P}_n^0}{z_c}$$

2. В случае, когда в изменении числа цепей основную роль играет закон случая, а в реакции деполимеризации — закон концевых групп (средние ММ), т. е. при

$$k_{ic} \bar{P}_n^0 \gg \frac{k_{ик} z_k}{\bar{P}_n^0} \gg k_{ic} z_c$$

имеем

$$\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{d\alpha} = - \frac{k_{ic} (\bar{P}_n^0)^2}{k_{ик} z_k}$$

3. При малых значениях \bar{P}_n^0 , когда основным процессом является деструкция по закону концевых групп, справедливо выражение

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx k_{ик} \frac{z_k}{\bar{P}_n^0}$$

Кинетические параметры термокаталитической деструкции ПИБ

\bar{P}_n^0	$k_{\text{ик}} \cdot 10^6 \pm 3\%, \text{с}^{-1}$	$z_k \pm 5\%$	\bar{P}_n^0	$k_{\text{ик}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1} \pm 3\%$	$z_k \pm 5\%$
15	5,80	19	360	1,22	88
17	6,50	17	1820	1,19	91
20	6,00	18	3570	1,17	92
49	2,34	46			

Примечание. Значения z_c и $k_{\text{ик}}$ равны соответственно 46 и $0,20 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Величина \bar{P}_n^0 при таком процессе для исходного наиболее вероятного ММР ($\bar{P}_n^0/\bar{P}_n^0 \approx 2$) практически не меняется, т. е. $\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{d\alpha} \approx 0$.

Это согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 1 (кривые 1–3). Использование уравнения (5) в данном случае не имеет смысла, поскольку при его выводе не принималось во внимание «выгорание» макромолекул за счет их полной деполимеризации, что было учтено ранее [1].

Три варианта соответствуют трем участкам на кривой зависимости расчетных значений $\frac{d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0}{d\alpha}$, полученных по экспериментальным (рис. 1), от \bar{P}_n^0 . При изменении степени полимеризации образцов ПИБ последовательно реализуется каждый из реальных вариантов в порядке уменьшения степени полимеризации полимера (рис. 2).

По тангенсам углов наклона участков a и b можно найти соответственно величины z_c и $k_{\text{ик}}/k_{\text{ик}} z_k$. Необходимую для расчетов величину $k_{\text{ик}}$ можно рассчитать, принимая во внимание, что основной вклад в уменьшение ММ полимера вносит закон случая. Это соответствует зависимости $d\bar{P}_n/\bar{P}_n^0/dt = -k_{\text{ик}} \bar{P}_n^0$ (рис. 3).

Величины $k_{\text{ик}}$ и z_c , полученные обработкой данных, представленных на рис. 2 и 3, можно использовать для расчета значений $k_{\text{ик}}$ и z_k по уравнению (2). Расчетные значения кинетических параметров – константы скорости инициирования и длины кинетической цепи деполимеризации (таблица) позволяют сделать вывод о том, что при малых степенях полимеризации значения z_k фактически равны длине цепи деполимеризации, а при больших значениях \bar{P}_n^0 величина z_k становится постоянной, определяющейся очевидно реакциями продолжения и гибели цепи на активных центрах, образующихся из концевой группы. Представляет интерес отличие в ~5 раз константы скорости инициирования по закону концевых групп в олигомерах и высокомолекулярных образцах, что, возможно, связано с влиянием вязкости на распределение гетерогенного катализатора (расплав соли) в полимере. Отличие в величинах z в реакциях, протекающих по двум механизмам, может быть связано с различием в эффективности инициирования, поскольку измеряемые эффективные величины включают вероятность образования активного центра деполимеризации, например, при разрыве цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Прочухан Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1458.
 2. Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Берлин А. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 266.
 3. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1451.
 4. Позняк Т. И., Лисицын Д. И., Новиков Д. Д., Берлин А. А., Дьячковский Ф. С., Прочухан Ю. А., Сангалов Ю. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
 5. Методика определения молекулярной массы нефтепродукта. Новокуйбышевск, 1983.
- Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
13.X.1986