

6. Спиридонос В. П., Лопаткин А. А. // Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970. С. 221.
7. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
8. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2159.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступила в редакцию
16.11.88

УДК 541.64 : 542.952.7

Э. Ф. Гумерова, С. Р. Иванова, Е. Л. Пономарева,
В. П. Будтов, Ал. Ал. Берлин, К. С. Минскер

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

В отличие от процесса термораспада деструкция ПЭ, инициируемая электрофильным комплексным катализатором NaAlCl_4 , протекает селективно с образованием изобутана и изобутилена. Варьирование условий реакции позволяет направленно осуществлять либо преимущественно процесс селективной деструкции, либо по реакции алкилирования изменение структуры линейного ПЭ с возрастанием длинноцепной разветвленности.

Термическая деструкция ПЭ протекает с заметной скоростью выше 350° и сопровождается выделением широкого набора углеводородов от C_1 до C_{10} [1]. В летучих продуктах C_1-C_4 содержится до 20 вес.% метана и этана, до 30–35 вес.% пропан-пропиленовой фракции и 30–50 вес.% фракции углеводородов C_4 (табл. 1). Набор продуктов деструкции ПЭ и их выход соответствует свободнорадикальному механизму процесса [2].

Катализитическая деструкция ПЭ в присутствии комплексных солей, формирующихся при взаимодействии хлоридов металлов I и II групп Периодической системы элементов с хлористым алюминием, протекает при $300-400^\circ$ по ионному механизму [3]. Эта относительно новая реакция представляет большой интерес. Использование простых и легко доступных катализаторов резко снижает температуру процесса (на $150-200^\circ$), значительно (в несколько раз) повышает выход газообразных углеводородов, причем в продуктах реакции содержатся в основном (до 85 вес.%) углеводороды C_4 , преимущественно изобутан и изобутилен (табл. 1).

Цель настоящей работы – выявление путей формирования C_4 -углеводородов изостроения в связи с изменениями молекулярной структуры макромолекул в ходе процесса катализитической деструкции ПЭ.

Использовали образцы ПЭВП ($M_n=18 \cdot 10^3$, $M_w=140 \cdot 10^3$) с содержанием короткоцепных разветвлений – 0,3 $\text{CH}_3/100\text{ C}$ и ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Процесс катализитической деструкции ПЭ проводили по методике [3] при $573-643\text{ K}$ в присутствии тетрахлоралюмината натрия, активного в форме $\text{H}^+[\text{NaAlCl}_4 \cdot \text{OH}]^-$.

ММ полимера определяли вискозиметрически в *o*-дихлорбензоле при 408 K . Исходное и текущее содержание $\text{C}=\text{C}$ -связей ПЭ в ходе деструкции оценивали озонометрически [4]. ММР исходных и деструктированных образцов находили методом ГПХ (хроматограф CPC-200 «Waters», колонки стиратель, 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 «Waters», 408 K , элюент *o*-дихлорбензол). Параметры длинноцепной разветвленности определяли на основании данных ГПХ и вискозиметрии по вязкостному фактору разветвленности $g_h=h^3$, где гидродинамический фактор h описывается как функция числа узлов ветвления m [5], предполагая, что частота узлов длинноцепной разветвленности λ в исследуемом образце ПЭ не зависит от ММ, т. е. $\lambda=m/M=\text{const}$ [6]. Состав газообразных продуктов рассчитывали с помощью метода газовой хроматографии (прибор ЛХМ-80 МД-6, колонки 6% вазелинового масла на трепеле Зиекевского карьера).

Таблица 1

Выход и состав продуктов термической и катализитической (NaAlCl_4)
деструкции полиэтилена
($c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^3$ моль/г ПЭ)

T, K	Выход газообразных продуктов, вес. %	Состав газообразных продуктов, вес. %									
		CH_4	ΣC_2	C_3H_8	C_3H_6	$\text{u}_{30}\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{u}_{30}\text{-C}_6\text{H}_6$	$\text{транс-C}_4\text{H}_6$	$\psi_{1\text{с-C}_6\text{H}_6}$	ΣC_4
Термическая деструкция											
603	2,5	6,7	19,9	10,5	11,5	15,2	12,6	2,4	1,0	20,2	51,4
623	5,6	6,5	21,1	14,7	8,5	18,7	13,4	4,6	2,2	10,1	49,2
673	40,8	8,4	21,4	14,0	9,1	18,7	7,5	1,1	1,4	18,4	47,1
693	82,4	10,1	24,8	21,2	12,0	18,2	6,4	0,7	9,1	6,5	31,9
723	85,0	20,8	10,3	17,3	10,1	18,8	9,5	0,5	0,5	3,2	32,5
Катализитическая деструкция											
573	8,4	0,8	4,5	5,6	9,8	50,3	2,3	24,0	1,5	1,2	79,3
603	27,6	2,2	1,3	5,2	3,7	60,3	1,6	23,9	1,0	0,8	87,6
623	80,1	2,8	3,3	6,1	10,4	45,1	6,1	25,0	1,2	Следы	77,4
643	84,8	0,6	4,8	10,0	9,1	54,9	0,8	19,7	Следы	0,3	75,5

Таблица 2

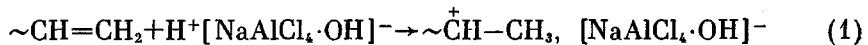
Изменение содержания двойных связей в процессе термической и катализитической (NaAlCl_4) деструкции ПЭ *

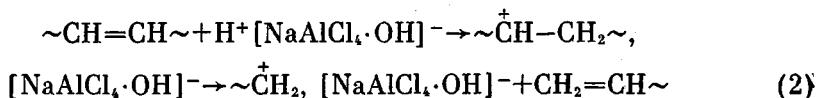
Время деструкции, мин	$[\text{>C=C<}] \cdot 10^4$, моль/г	
	термическая деструкция при 623 K	катализитическая деструкция при 603/623 K
20	0,6	12,3/17,6
30	0,9	14,7/23,8
40	1,3	19,3/27,5
60	1,9	21,8/35,4

* Содержание двойных связей в исходном образце ПЭ $6 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Экспериментальные данные по выходу и составу газообразных продуктов, образующихся при катализитической деструкции ПЭ, суммированы в табл. 1. Обращают на себя внимание три характерные особенности катализитической деструкции ПЭ в сравнении с термическим процессом: резкое (на 150–200°) снижение температуры интенсивного распада полимера; существенное возрастание выхода газообразных продуктов; изменение состава газообразных продуктов: превалирует выход C_4 -углеводородов (до 70–80 вес. % изобутан-изобутиленовой фракции) вследствие снижения доли C_4 - C_2 -углеводородов (в 5–10 раз).

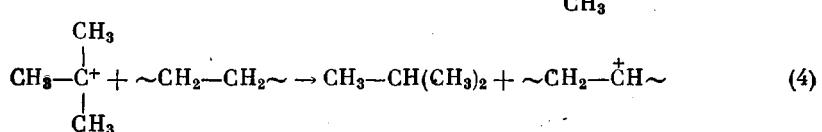
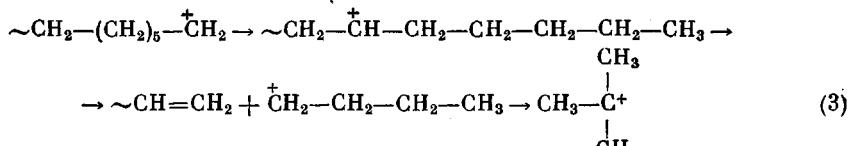
Причиной изменения характера протекания деструкции ПЭ является ионная природа образующихся активных центров (карбкатионы). Формирование полимерных ионов карбония, очевидно, протекает по ненасыщенным винилиденовым, трансваниленовым и винильным группировкам, при этом процесс может протекать как по закону концевых групп, так и по закону случая (внутренние связи $\text{C}=\text{C}$)





В отличие от вероятного распада линейной цепи ПЭ по механизму реакции деполимеризации (по правилу Райса [7]) с элиминированием C_2H_4 , реально процесс протекает с преимущественным выходом C_4 -углеводородов изо-строения (табл. 1).

Изобутан образуется через формирование промежуточного шестичленного цикла с миграцией положительного заряда, скелетной изомеризацией карбкатиона и последующим β -распадом полимерного катиона



Как видно, сопряженно протекает процесс накопления ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах ПЭ, что экспериментально наблюдается в ходе катализитической деструкции полимера (табл. 2). С углублением степени превращения ПЭ (с повышением температуры и времени реакции) существенно возрастает содержание связей $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах ПЭ.

Изобутилен формируется непосредственно по реакции β -распада изомеризующихся полимерных карбкатионов

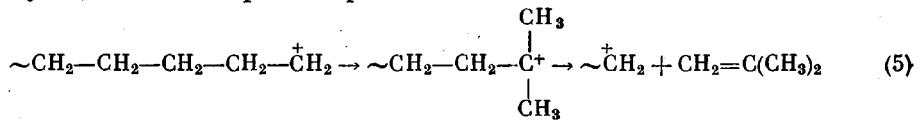


Таблица 3

Изменение молекулярно-массовых характеристик ПЭ при катализитической деструкции
(Катализатор NaAlCl_4 , $c_{\text{кат}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПЭ, 623 К)

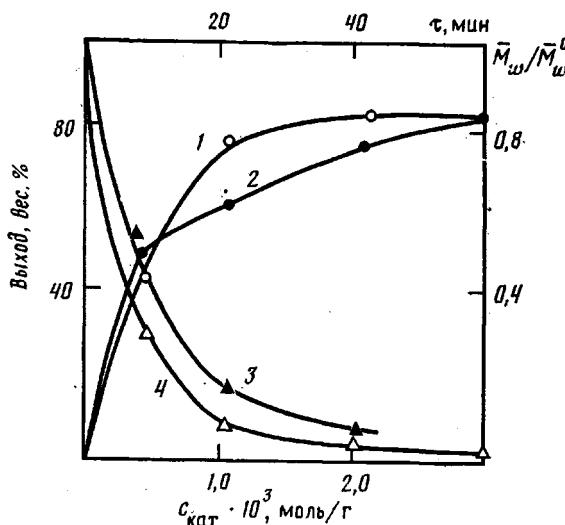
Время деструкции, мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	$\lambda \cdot 10^4$
0	18,3	140	7,6	5,1	0
30	24,0	100	4,1	5,0	0,4
60	35,0	188	5,3	5,3	1,4
120	43,0	765	16,8	10,0	12,8

Таблица 4

Константы скорости инициирования по закону случая и брутто-процесса катализитической деструкции ПЭ (NaAlCl_4)

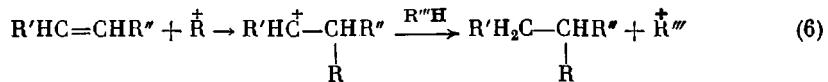
T, K	$k_{\text{ис}} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{скор}} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$
573	0,25	0,93
593	0,21	1,50
613	0,95	2,80
633	1,31	6,90
653	1,71	8,70

Примечание. Значение энергии активации инициирования по закону случая 79 кДж/моль, брутто-процесса 92 кДж/моль.



Влияние содержания катализатора при длительности реакции 60 мин (1, 3) и времени деструкции ПЭ при концентрации катализатора 1 ммоль/г ПЭ (2, 4) на выход газообразных продуктов (1, 2) и изменение молекулярно-массовых характеристик полимера (3, 4); 623 К

Помимо реакций (3)–(5) элиминирования низкомолекулярных летучих продуктов возможно протекание конкурирующей реакции алкилирования линейных макромолекул ПЭ с низкой исходной (короткоцепной) разветвленностью, что приводит к формированию длинноцепных ветвлений



Соотношение указанных реакций определяется концентрацией катализатора. При низком содержании катализатора в реакционной системе в нестационарных условиях с увеличением времени деструкции наблюдается возрастание коэффициента полидисперсности ПЭ \bar{M}_w/\bar{M}_n более чем в 2 раза, причем доля высокомолекулярной части в деструктируемом продукте, оцениваемая по величине \bar{M}_z/\bar{M}_w , также существенно увеличивается (табл. 3). Это свидетельствует о «выгорании» более низкомолекулярных фрагментов за счет процесса селективного распада макроцепей и о параллельном протекании реакции присоединения полимерных карбкатионов к линейной цепи нейтральных молекул по внутренним кратным связям. Рост величины параметра длинноцепной разветвленности λ в ходе такого процесса подтверждает преобладающую роль реакции алкилирования при низкой концентрации катализатора деструкции (табл. 3).

При относительно высоком содержании катализатора в системе возрастает выход газообразных продуктов, что сопровождается деградацией макромолекул по закону случая с резким падением молекулярной массы, при этом роль реакции алкилирования становится пренебрежимо мала и не влияет на изменение молекулярно-массовых характеристик ПЭ (рисунок). В этом случае справедливо кинетическое уравнение [8], описывающее убыль полимера в процессе деструкции ПЭ

$$\Pi = e^{-k_{ик}z_c t} + \frac{k_{ик}z_k}{\bar{M}_n (k_{ик} - k_{ик}z_c)} (e^{-k_{ик}t} - e^{-k_{ик}z_c}), \quad (7)$$

где k_{ic} , k_{ik} , z_c , z_k — константы скорости инициирования и длины кинетической цепи деструкции по закону случая и закону концевых групп соответственно.

Сопоставление величин констант скорости инициирования деструкции по закону случая, рассчитанных в соответствии с уравнением (7), и констант скорости брутто-процесса деструкции также свидетельствует о преимущественном протекании распада макромолекул по закону случая при высокой концентрации катализатора (табл. 4).

Таким образом, регулированием условий катализитической деструкции ПЭ, представляющей сложный набор реакций распада (по закону случая и закону концевых групп) в сочетании с реакцией алкилирования макромолекул ПЭ, возможно направленное превращение макроцепей с целью селективного получения С₄-углеводородов в продуктах деструкции или существенно разветвленных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грасси Н. Химия деструкции полимеров. М., 1959. С. 43.
2. David C. // Comprehensive Chem. Kinet. 1978. Р. 137.
3. Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р., Минскер К. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. № 1. С. 28.
4. Позняк Т. И., Лисицын Д. Н., 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. Kurata M., Fukatsu M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 21. Р. 2934.
6. Домарева Н. М., Тумаркин Н. Д., Гольдберг А. Л., Пономарева Е. Л., Зеленцов В. В., Чепурко Л. А. // Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики полимеров. Л., 1982. С. 142.
7. Rice F. O. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. № 19. Р. 1959.
8. Берлин А. А., Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р., Минскер К. С., Карпасас М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 604.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
25.11.88

УДК 541(128+64) : 547.315.2

Б. Л. Ирхин, С. Д. Спицына, В. И. Пономаренко,
О. Г. Ларионов, Л. М. Антипов

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДИЕНОВ

Получены данные по синтезу солей оксидированных олигомеров диенов и металлов: Mn, Co, Pb. Металл-олигомеры катализируют реакции окисления олигомеров диенов и обладают синкативирующими свойствами.

Соли карбоновых кислот (стеараты, олеаты, нафтенаты и др.) и хелатные комплексы (ацетилацетонаты, салицилаты и др.) используют в качестве катализаторов и компонентов катализитических систем различных процессов [1–3].