

об изменении характера связывания противоионов макроионом. По-видимому, незначительное увеличение ионной силы в интервале  $8 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л приводит только к смещению ионизационного равновесия без заметных конформационных изменений макромолекул ПАС. При концентрациях KCl, обеспечивающих соизмеримый с ПАС вклад в I, наблюдается конформационный переход, связанный с компактизацией полимеров. Прямолинейный участок зависимости  $\ln K_a$  от  $I^h$  до излома описывается уравнением

$$\ln K_a = \ln K_a^0 + nI^h \text{ или } K_a = K_a^0 e^{nI^h},$$

где  $K_a^0$  – истинная константа ассоциации, а  $n$  – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 2), что соответствует количеству зарядов полимера [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
2. Pals P. T. F., Hermans J. J. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 3. P. 733.
3. Resanowich A., Goring D. // J. Colloid Sci. 1960. V. 15. № 5. P. 452.
4. Рябенко В. В., Тимошенко Д. О., Варлан К. Е., Платонов В. А., Коровин В. Ю., Рандаревич С. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2058.
5. Светкин Ю. В., Рябенко В. В., Тимошенко Д. О. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 12. С. 1310.
6. Тэнфорд Н. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с.

Днепропетровский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
28.02.89

УДК 541(128+64)

© 1990 г. Ф. Р. Халафов, Ф. А. Новрузова, Э. Г. Исмайлова,  
Б. А. Кренцель

#### НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Изучен катализитический распад полиизобутилена под действием кислот Льюиса ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AlBr}_3$ ) при  $20^\circ$  в *n*-гептане. На основании индифферентности 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина и ингибирующем эффекте  $\text{O}_2$  и *n*-бензохинона на катализитический распад, а также результатов ЭПР-исследований сделано заключение о радикально-цепном механизме распада ПИБ.

В последние годы большое внимание уделяют исследованиям взаимодействия различных кислот Льюиса (КЛ) с полимерами непредельных углеводородов и их сополимерами как в растворе, так и в расплаве в широком интервале температур [1–5]. Активации связи C–C в этих полимерах под действием сильных КЛ и реакции катализитического распада представляются весьма интересными как в отношении регулирования ММ и ММР, так и возможности модификации полимеров, а экспериментальные данные в этой области могут пролить свет на особенности процессов катионной и ионно-координационной полимеризации непредельных углеводородов с учетом вторичных реакций образовавшихся макромолекул с КЛ. Существующие представления о деструкции полиолефинов, в частности полимеров изобутилена под действием КЛ, основаны на катионном механизме процесса [1–4]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о возможных механизмах распада макромолекул

Таблица 1

**Влияние 2,6-ДТБП на катализитический распад ПИБ**  
 $[\text{ПИБ}] = 0,8 \text{ г}/34 \text{ мл}; [\text{AlEtCl}_2] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}; \text{исходная MM } 1,54 \cdot 10^6;$   
 растворитель — *н*-гептан;  $20^\circ$ )

$[2,6\text{-ДТБП}] \cdot 10^2$ , моль/л	$M_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	Время деструк- ции, ч	$[2,6\text{-ДТБП}] \cdot 10^2$ , моль/л	$M_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	Время деструк- ции, ч
— 1,16 2,03	7,5	1,19	1	3,06	7,06	1,15	1
	7,28	1,17	1	2,03	7,22	1,165	0,5
	7,17	1,16	1	2,03	7,12	1,155	3

Таблица 2

**Влияние  $O_2$  и БХ на катализитический распад ПИБ**  
 $[\text{ПИБ}] = 0,8 \text{ г}/36 \text{ мл}; [\text{AlBr}_3] = 2 \cdot 10^{-2}, [\text{AlEtCl}_2] = 1,3 \cdot 10^{-2},$   
 $[\text{БХ}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}; \text{исходная MM } 1,54 \cdot 10^6; 20^\circ$ )

Ингибитор	$\text{AlEtCl}_2$		$\text{AlBr}_3$	
	$M_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$M_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$
—	773,4	1,21	706	1,15
$O_2$	1069 *	1,45	1029 *	1,42
	1162 **	1,52	1135 **	1,5
БХ	1346 *	1,65	977,9 *	1,38
	1003 **	1,4	1162 **	1,52

\* Ингибитор вводили в систему через 5 мин после начала реакции.

\*\* Ингибитор вводили в систему до введения катализатора.

ПИБ в мягких условиях под воздействием КЛ. Тем не менее этот вопрос представляет теоретический и практический интерес для выявления особенностей превращения полимеров изобутилена, молекула которого по своей структуре отлична от остальных низших олефинов. В этой связи была поставлена задача изучения распада макромолекул ПИБ при температуре, близкой к комнатной ( $20^\circ$ ) под действием  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{AlEtCl}_2$  в растворе *н*-гептана.

Экспериментально было установлено, что при тщательной осушке реагентов катализитический распад ПИБ не имеет места. Он протекает при наличии в системе контролируемого количества воды ( $\approx 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ ). Катализитическая активность  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{AlEtCl}_2$  в неполярной среде находится в прямой зависимости от концентрации воды в системе [6]. В присутствии молекул воды  $(\text{AlBr}_3)_2$  и  $(\text{AlEtCl}_2)_2$  подвергаются диссоциации с образованием мономерной и ионной  $\text{H}^+[\text{AlR}_m\text{X}_{3-m}\text{OH}]^-$ -форм.

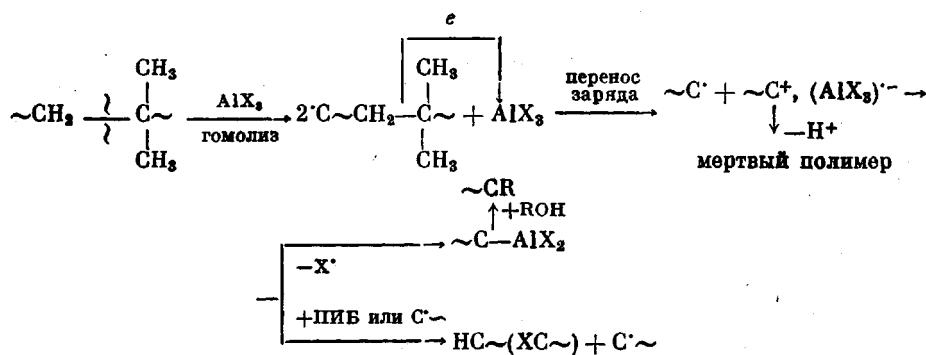
Для выявления карбений-ионного механизма деструкции под действием  $\text{H}^+$ -формы катализатора, согласно утверждившимся в литературе представлениям [1–3], были проведены эксперименты в присутствии протонной ловушки — стерически затрудненного пиридина — 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (2,6-ДТБП), полагая, что он, захватывая протоны, будет ингибировать реакцию катализитического распада (табл. 1).

Однако, как следует из табл. 1, в присутствии 2,6-ДТБП катализитический распад не только не ингибируется, а наблюдается монотонное уменьшение ММ полизобутилена, значения ММ близки значениям ММ полизобутилена, получаемым в его отсутствие. Отсюда можно сделать вывод о том, что  $\text{H}^+$ -форма катализатора не является активной в реакции инициирования низкотемпературного распада, протекающей по механизму, отличному от известного карбений-ионного механизма инициирования деструкции.

Изучение катализитического распада ПИБ в присутствии  $O_2$  и *n*-бензохинона (БХ) выявило их ингибирующий эффект (табл. 2). Ингибирующий эффект  $O_2$  и БХ, а также наличие бензохиноидных фрагментов, обнаруживаемое по УФ-спектрам выделенных полимеров в области 300–320 нм, характерной для поглощения производных гидрохинона [7, 8], указывают на радикально-цепной механизм происходящего процесса.

Для подтверждения такого предположения были проведены ЭПР-исследования системы ПИБ –  $AlEt_2Cl_2$  в присутствии *трет*-нитроизобутана (ТНБ), использованного в качестве спиновой ловушки. В присутствии ТНБ в спектрах ЭПР наблюдается сигнал в виде триплета с константой сверхтонкого расщепления  $A''=14,8$  Гц, принадлежащего нитроксильному радикалу.

Таким образом, изложенные экспериментальные факты дают основания предположить, что в распаде ПИБ в мягких условиях под действием КЛ существенную роль играют радикальные реакции. Инициирование катализитического распада ПИБ можно представить совокупностью следующих возможных элементарных реакций:



Исследования проводили в цельнопаяном стеклянном (пирекс) реакторе в условиях высокого вакуума  $10^{-4}$  мм рт. ст. *n*-Гептан очищали и осушали по известной методике [9]. Степень осушки и контроль дозированных количеств воды определяли по методике, описанной в работе [10]. Гептановые растворы  $AlBr_3$  и  $AlEt_2Cl_2$  содержали в ампулах с перегородками. Спектры ЭПР снимали на приборе JES-PE-3X фирмы «Jeol» (Япония). УФ-спектры полимеров снимали на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР) как в растворе, так и в пленках. ММ полизобутилена определяли на вискосизиметре типа Уббелоде в бензоле при  $30^\circ$  и рассчитывали по уравнению  $[\eta]=6,1 \cdot 10^{-4} M^{0,56}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrick W. L. // J. Polymer Sci. A. 1970. V. 1/8. P. 215.
2. Kennedy J. P., Phillips R. R. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1970. V. 4/8. P. 1759.
3. Барамбай Н. К., Пиняев А. Ф., Каурова Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 443.
4. Саналов Ю. А., Прочухан Ю. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 686.
5. Халафов Ф. Р., Насиров Ф. М., Кренцель Б. А. // Азерб. хим. журн. 1981. № 1. С. 85.
6. Халафов Ф. Р., Мельникова Н. Е., Агамалиев А. И., Насиров Ф. М. // Тез. секц. и стенд. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 64.
7. Florjanczyk Z., Kuran W., Lusztyk E. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. № 2. С. 281.
8. Замотаев П. В., Качан А. А. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 12. С. 1309.
9. Халафов Ф. Р. // Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР, 1976.
10. Халафов Ф. Р., Агамалиев А. И., Насиров Ф. М., Кренцель Б. А. А. с. 1183890 СССР // Б. И. 1985. № 37.

Институт теоретических проблем  
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию  
30.02.89