

УДК 541.64:542.92

© 1991 г. С. Р. Иванова, Э. Ф. Гумерова, Ал. Ал. Берлин,
К. С. Минскер

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОГО ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Исследован процесс катализитической деструкции полиолефинов в присутствии протонодонорных комплексных соединений. Показано влияние структуры полиолефина (строение мономерного звена, наличие двойных связей и разветвлений, обусловленных способом синтеза полимера, молекулярно-массовые характеристики) на особенности протекания деструктивных превращений полиолефина и селективность образования продуктов реакций.

Деструкция полиолефинов в присутствии $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ (где Mt — металл I группы) протекает по карбоний-ионному механизму с преимущественным образованием C_4 -углеводородов [1, 2]. С целью получения общих закономерностей этой интересной реакции в настоящей работе изучены особенности процесса катализитической деструкции различных полиолефинов с выявлением влияния природы катализатора и структуры полимера на характер деструктивных превращений полимерных продуктов.

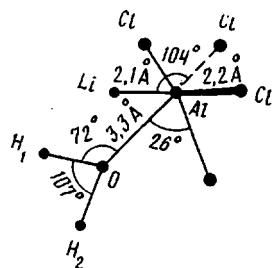
Использовали образцы ПЭВП с $\bar{M}_n=2,0 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w=6,0 \cdot 10^4$; $1,45 \cdot 10^5$; $2,5 \cdot 10^5$; $2,7 \cdot 10^5$; $2,9 \cdot 10^5$ (содержание двойных связей $0,52 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПЭ, разветвленность $0,6 C_{H_2}/100 C$); ПИБ с $\bar{M}_n=8,4 \cdot 10^2$; $9,7 \cdot 10^2$; $1,1 \cdot 10^3$; $2,8 \cdot 10^3$; $2,0 \cdot 10^4$; $8,5 \cdot 10^4$; $1,0 \cdot 10^5$; $2,0 \cdot 10^5$; ПП с $\bar{M}_n=4,1 \cdot 10^3$; бутилкаучук (БК) с $\bar{M}_w=3,2 \cdot 10^5$ и содержанием изопренильных звеньев 1,6 мол. %, а также доказан $C_{22}H_{46}$ — модельное соединение линейного ПЭ с $M=3,1 \cdot 10^2$, плотностью $0,7748 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл}=44^\circ$.

Процесс проводили по методике работы [3] при $573-643 \text{ K}$ с использованием в качестве катализатора тетрахлоралюминатов Li, Na, K. MM полимерных продуктов определяли вискозиметрически (для образцов ПЭ при 408 K в о-дихлорбензоле; для образцов ПИБ при 303 K в толуоле), а также методом измерения тепловых эффектов конденсации при 303 K в толуоле и озонометрически при 273 K в CCl_4 [4]. Состав продуктов деструкции оценивали хроматографически (ЛХМ-8МД-5, газ-носитель — гелий, неподвижная фаза 6% вазелинового масла на трепеле Зиекеевского завода, 308 K). ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Гидрирование полиолефинов осуществляли на платиновом катализаторе по методике работы [5]. Ненасыщенность полимерных продуктов и молекулярную массу ПИБ определяли озонометрически на приборе АДС-4 (растворитель — CCl_4 , 273 K) [4]. Стабильность катализаторов изучали на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ системы Паулек — Паулек — Эрдек в инертной среде (аргон) в интервале $278-1273 \text{ K}$ при скорости нагревания $5 \text{ K}/\text{мин}$. Кислотность катализатора определяли дифференциальным титрованием с использованием в качестве органического основания ацетофенона [6].

При длительном прогревании $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ наблюдается обратимая дезактивация катализаторов, что, очевидно, обусловлено потерей координационно связанной воды. $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ (где $Mt=Li, Na, K$) обладают различной способностью удерживать воду. Результаты ДТА свидетельствуют о том, что в ряду катализаторов $LiAlCl_4 > NaAlCl_4 > KAlCl_4$ наблюдается сдвиг эндотермического пика, соответствующего удалению H_2O в область более низких температур, при этом увеличение прочности удерживания H_2O катализатором приводит к повышению его активности и селективности (табл. 1).

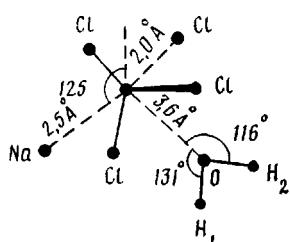
Активирующее влияние воды при катализитической деструкции полиолефинов в присутствии $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ подтверждается квантовохимическими

расчетами (метод МО ЛКАО в приближении ППДП/2). Оптимизируя равновесную геометрию комплексов по методу случайного поиска [7] с точностьюю 0,01 Å по длинам связей и 1° по валентным углам, получили следующие структуры:



$H_1 : pK_a = 6.5; q_{H^+} = 0.253$

$H_2 : pK_a = 5.6; q_{H^+} = 0.217$



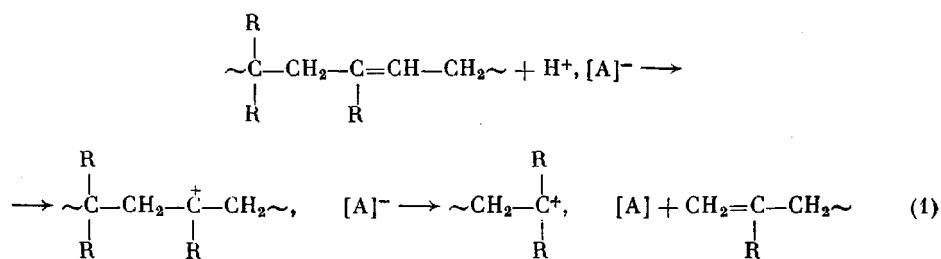
$H_1 : pK_a = 4.5; q_{H^+} = 0.226$

$H_2 : pK_a = 4.5; q_{H^+} = 0.229$

Данные расчетов позволяют рассматривать влияние H_2O на активность комплексов как результат протекания диссоциативной адсорбции H_2O на поверхности катализаторов. Поэтому структуру электрофильных активных центров следует представлять в виде $H^+[MtAlCl_4 \cdot OH]^-$, а не $Mt^+[AlCl_4]^-$, как предполагалось в работе [1] (без учета влияния H_2O). Ряд изменения активности катализаторов находится в соответствии с рядом их кислотности, (мг-экв/г катализатора): $AlCl_3 \cdot H_2O - 5.0$; $LiAlCl_4 \cdot H_2O - 2.2$; $NaAlCl_4 \cdot H_2O - 1.6$; $KAlCl_4 \cdot H_2O - 0.9$.

Таким образом, активность комплексных катализаторов $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ определяется протонной кислотностью, и механизм деструктивных превращений полиолефинов нужно рассматривать как реакции с участием протонодонорных соединений $H^+[MtAlCl_4 \cdot OH]^-$. Поскольку инициирование катализитической деструкции полиолефинов в присутствии $MtAlCl_4 \cdot H_2O$ протекает как совокупность реакций по закону случая и закону концевых групп [1, 3, 4], процесс инициирования можно представить следующей схемой:

по закону случая



или

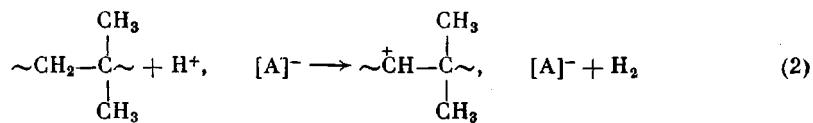


Таблица 1

Выход и состав газообразных продуктов катализитической деструкции ПЭНП

 $(\bar{M}_n = 2,2 \cdot 10^3, c_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г ПЭ})$

Катализатор	T, K	Выход газа, вес. %	Состав газообразных продуктов *, вес. %									
			CH ₄	ΣC_2	C ₃ H ₈	C ₅ H ₆	изо-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	изо-C ₄ H ₈	транс-C ₄ H ₈	цик-C ₄ H ₈	
LiAlCl ₄	573	11,1	Следы	5,2	6,8	8,3	50,5	4,2	18,5	1,1	5,5	79,8
	603	35,4	0,4	4,8	6,0	6,4	50,3	3,4	21,5	1,4	5,8	82,4
	623	72,7	1,4	5,5	6,5	7,2	51,5	2,3	19,6	0,7	5,3	79,4
	643	81,6	1,2	5,2	6,1	5,4	48,5	2,2	23,8	3,1	4,5	82,1
NaAlCl ₄	573	8,4	0,8	4,5	5,6	9,8	50,3	2,3	24,0	3,1	4,5	79,3
	603	27,6	2,2	3,4	5,1	9,7	50,4	2,6	24,8	1,0	0,8	81,6
	623	80,1	2,3	3,3	6,1	9,4	46,1	6,1	25,0	1,2	Следы	77,4
	643	84,8	3,6	4,8	7,0	9,1	50,9	0,8	23,5	Следы	0,3	75,5
KAlCl ₄	573	2,8	0,9	1,5	5,4	8,3	41,7	4,5	25,9	2,3	9,5	83,9
	603	13,4	0,8	1,9	6,3	8,7	41,1	4,0	26,1	1,3	9,8	82,3
	623	29,5	0,9	2,4	7,0	8,2	40,5	3,8	25,8	2,1	9,3	81,5
	643	47,8	1,2	3,6	9,5	7,4	39,1	3,3	24,0	3,2	8,7	78,3

* В газообразных продуктах идентифицированы следы H₂.

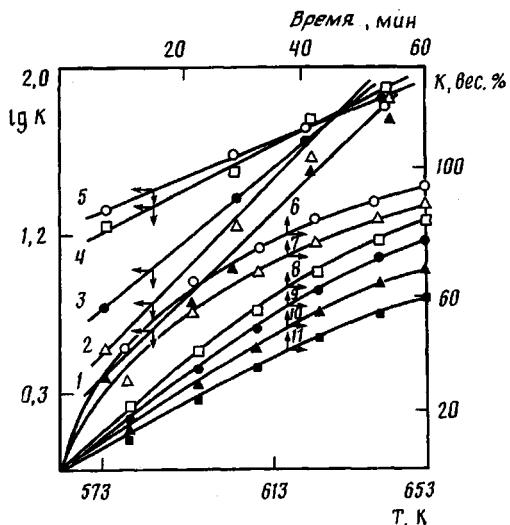


Рис. 1. Выход K газообразных продуктов катализитической деструкции полиолефинов ПЭВП (1, 8, 9), ПЭНП (2, 6, 7), ПП (3), ПИБ (4), БК (5), докозана $C_{22}H_{46}$ (10, 11) в зависимости от температуры (1-5) и от времени (6-11). $c_{\text{кат}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/г, $t=60$ мин; $T=643$ (6, 8, 10) и 623 К (7, 9, 10). Катализатор NaAlCl_4 .

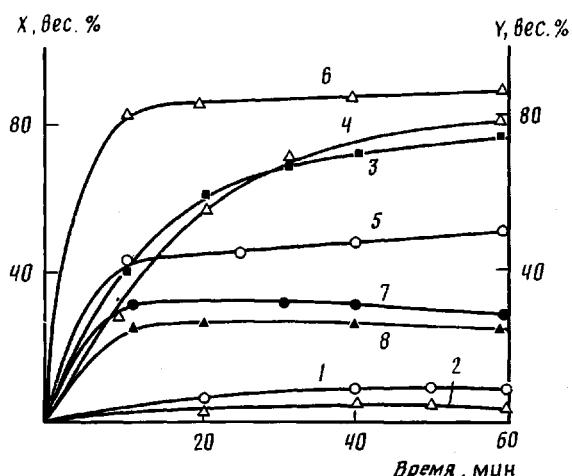
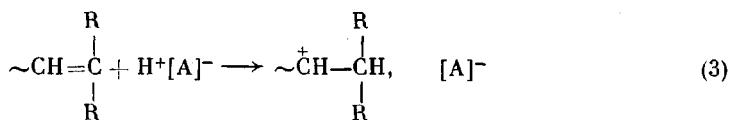


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов катализитической деструкции – газообразных продуктов X (3, 4) и изобутилена Y (5-8) – гидрированных (1, 2, 7, 8) и исходных (3, 4, 5, 6) образцов БК (1, 3, 5, 7) и ПИБ (2, 4, 6, 8). Катализатор NaAlCl_4 , $c_{\text{кат}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/г

и по закону концевых групп



Взаимодействие катализатора со слабыми связями в полимерных цепях определяется строением макромолекул полиолефинов. Действительно, сравнение устойчивости различных полиолефинов в процессе катализитической деструкции свидетельствует о зависимости выхода продуктов деструкции от химического строения полимера (рис. 1). Проявляется следующий ряд устойчивости полиолефинов: ПЭВП > ПЭНП > ПП > ПИБ > БК, т. е. с повышением степени замещенности атомов углерода в макроцепях устойчивость полиолефинов уменьшается. Как следствие, на характер протекания катализитической (в присутствии $\text{MgAlCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) деструк-

Таблица 2

**Изменение молекулярных характеристик ПЭВП в процессе катализитической деструкции
(623 К, $\text{NaAlCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $c_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПЭ)**

Время деструкции $t \cdot 10^2$, с	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	Параметр длинноцепной разветвленности, $\lambda \cdot 10^4$
0	18	140	7,6	5,1	0
18	24	100	4,1	5,0	0,39
36	35	188	5,3	5,3	1,35
72	43	765	16,8	10,8	12,80

ции полиолефинов оказывает влияние и способ синтеза полимеров. ПЭВП более устойчив к катализитическому распаду, чем ПЭНП (рис. 2); соответственно, начальная скорость катализитического распада ПЭВП ниже, чем ПЭНП. Обращает внимание, что при достижении степени превращения полимера в газообразные продукты порядка 40–45 вес.% скорости деструкции ПЭВП и ПЭНП становятся соизмеримыми. Это приводит к заключению, что более интенсивный распад ПЭНП на начальных стадиях обусловлен большим содержанием дефектных структур в составе макромолекул, очевидно, ненасыщенных связей $C=C$ и разветвлений.

ИК-спектрометрически показано не только различие в исходном содержании ветвлений и двойных связей в составе макромолекул, но и различный характер их изменения в процессе катализитической деструкции полимерных продуктов. В процессе деструкции ПЭ в присутствии $\text{H}^+[\text{MtAlCl}_4 \cdot \text{OH}]^-$ интенсивность полос поглощения, отвечающих колебаниям связей C–H метиленовых групп (области: 2850, 2926 cm^{-1} , дублеты: 1464, 1473 cm^{-1} и 720, 730 cm^{-1}) для исходных ПЭНП и ПЭВП, а также для деструктированных образцов ПЭ, практически не изменяется. В то же время полосы поглощения, относящиеся к группам CH_3 (область 1378 cm^{-1}), имеют различную интенсивность. Для деструктированных образцов ПЭНП и ПЭВП интенсивности поглощения полос, отвечающих группам CH_3 , становятся близкими, что указывает на одновременное протекание процесса накопления боковых ответвлений. Этим объясняется экспериментально наблюдаемое постепенное повышение скорости распада ПЭВП (рис. 1).

ГПХ-изучение ПЭНП, полученного в условиях замедленного катализитического распада, подтверждает нарастание разветвленности макроцепей с увеличением времени экспозиции ПЭ. Соотношение \bar{M}_z/\bar{M}_w , увеличивающееся во времени, и существенное различие характеристической вязкости, экспериментально полученной и теоретически рассчитанной из гель-хроматограмм, свидетельствует о возрастании длинноцепной разветвленности у деструктированных образцов ПЭ (табл. 2). Очевидно, образующиеся при катализитической деструкции длинноцепные карбкатионы атакуют макромолекулы ПЭ по внутренним двойным связям и в условиях замедленного распада стабилизируются вследствие отрыва атома водорода от полимерной цепи. В условиях направленного катализитического распада стабилизация полимерного иона карбония с длинноцепным ответвлением протекает скорее всего путем β -распада с образованием более низкомолекулярного карбоний-иона, склонного также к дальнейшему распаду с выделением газообразных продуктов деструкции.

Влияние разветвленности макроцепей на процесс инициирования катализитической деструкции ПЭ четко показано на примере использования модельного линейного соединения — докозана, структура которого отвечает эмпирической формуле $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$. В процессе катализитической деструкции докозана характер кривых потери массы за счет образования газообразных продуктов сходен с кривыми газовыделения при катализитической деструкции ПЭВП (рис. 1). Невысокие начальные скорости (несколько меньшие, чем в случае использования ПЭВП) и последующее постепенное нарастание скорости образования газообразных продуктов связанны с отсутствием дефектов цепи в молекуле докозана и появлением

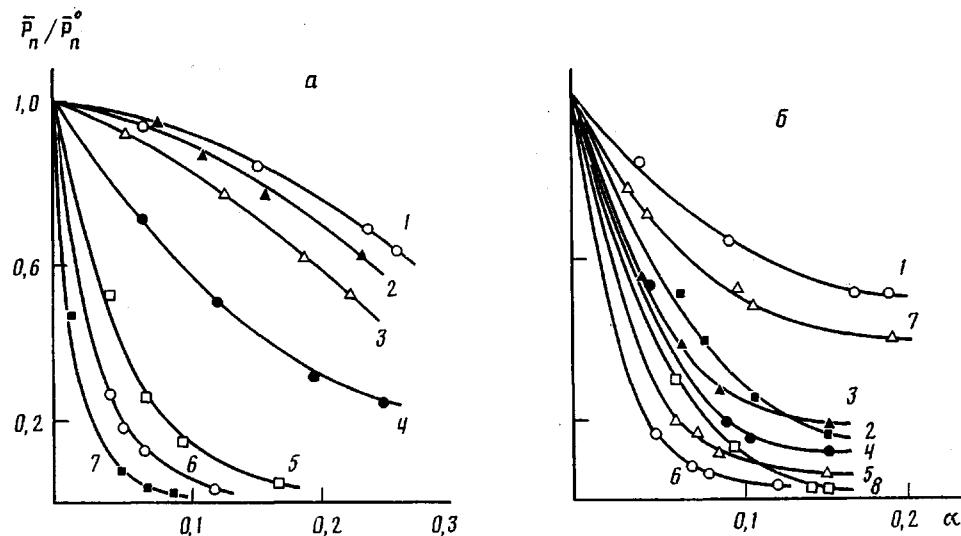
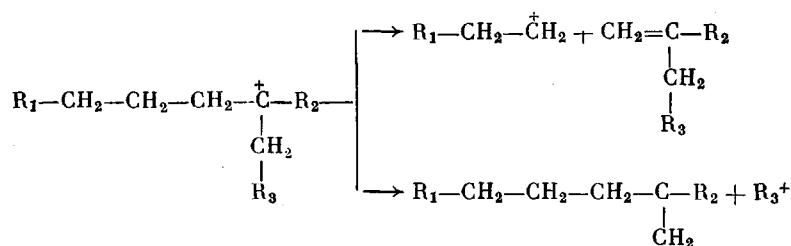


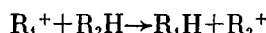
Рис. 3. Зависимость относительной степени полимеризации от степени превращения полиолефинов α в процессе катализитической деструкции ($c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/г, 623 К).
 а: ПИБ с $\bar{M}_n = 8,4 \cdot 10^2$ (1); $9,7 \cdot 10^2$ (2); $1,1 \cdot 10^3$ (3); $2,8 \cdot 10^3$ (4); $8,5 \cdot 10^4$ (5); $1,0 \cdot 10^5$ (6) и $2,0 \cdot 10^5$ (7); б: ПЭ с $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^4$ (1); $\bar{M}_w = 6,0 \cdot 10^4$ (2); $1,45 \cdot 10^5$ (3); $2,5 \cdot 10^5$ (4); $2,7 \cdot 10^5$ (5); $2,9 \cdot 10^5$ (6); ПП с $\bar{M}_n = 4,1 \cdot 10^3$ (7); БК с $\bar{M}_w = 3,2 \cdot 10^3$ (8)

двойных связей и разветвлений (доказано озонометрически и ИК-спектроскопически), являющихся новыми центрами зарождения цепи при катализитической деструкции $C_{22}H_{16}$.

В макроцепях ПЭНП и ПЭВП идентифицированы статистически распределенные связи $C=C$ винилиденовой $RR'=CH_2$ и *транс*-виниленовой $R-CH=CH-R'$ структур, а также концевые винильные группы типа $R-CH=CH_2$. Ненасыщенность макромолекул деструктированных образцов изменяется во времени. С одной стороны, имеет место исчезновение двойных связей в макромолекулах в процессе инициирования процесса деструкции полимера (схема), с другой стороны — накопление их при образовании низкомолекулярных осколков с концевой двойной связью



и за счет протекания реакций передачи цепи



При этом образование двойных связей протекает с большей скоростью, чем их расходование в процессе зарождения новых центров деструкции макромолекул. Определяющее влияние двойных связей как слабых мест в макромолекулах при катализитической деструкции полиолефинов четко видно и в проявлении меньшей устойчивости БК, включающего как внутренние, так и концевые двойные связи, по сравнению с ПИБ, содержащим лишь концевые двойные связи (рис. 1, 2). Гидрирование двойных связей в макромолекулах этих полимеров нивелирует различия в скоростях образования газообразных продуктов. Значения степени превращения ПИБ и БК в данном случае близки и существенно ниже, чем в процессе катализитической деструкции исходных негидрированных образцов (рис. 2).

На особенности инициирования процесса каталитической деструкции

Таблица 3

Кинетические параметры процесса катализитической деструкции полиолефинов
(573 К, $c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/г)

Катализатор	Скорость образования двойных связей $V [>\text{C}=\text{C}<] \cdot 10^4$, [>\text{C}=\text{C}<]/(моль полиолефина · с)	$z \pm 10\%$	$k_i \cdot 10^7$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль
Полиизобутилен ($\bar{M}_n = 1,1 \cdot 10^3$)				
LiAlCl ₄	2,7	41	0,6	100
NaAlCl ₄	2,4	39	0,3	105
KAlCl ₄	1,7	31	0,4	140
Бутилкаучук ($\bar{M}_w = 3,2 \cdot 10^5$)				
LiAlCl ₄	12,6	53	2,0	48
NaAlCl ₄	10,1	40	1,2	55
KAlCl ₄	5,4	37	0,7	59
Полиэтилен низкой плотности ($\bar{M}_n = 2,2 \cdot 10^3$)				
LiAlCl ₄	6,1	18	0,4	118
NaAlCl ₄	5,6	20	0,3	124
KAlCl ₄	4,4	19	0,1	151

полиолефинов влияют и различия ММР полимерных продуктов. В зависимости от химического строения макромолекул и их исходной ММ механизм инициирования и характер изменения степени полимеризации образца в ходе деструкции различаются. В частности, низкомолекулярный ПИБ в процессе катализитической деструкции характеризуется постепенным снижением ММ (рис. 3, а), при этом величины относительной степени полимеризации на начальных стадиях процесса близки ($\bar{P}_n/\bar{P}_n^0 \approx 1$), что свидетельствует о преимущественном распаде макромолекул по закону концевых групп. В случае высокомолекулярного ПИБ, напротив, резкое изменение ММ происходит в начале деструкции (рис. 3, а), что указывает на превалирующий распад полимерных продуктов по закону случая. Очевидно, что величина исходной молекулярной массы ПИБ (обратная концентрации двойных связей) определяет долю превалирующего процесса инициирования: высокое содержание двойных связей в низкомолекулярном ПИБ способствует преимущественному инициированию по закону концевых групп, а в высокомолекулярном ПИБ превалирует инициирование по закону случая.

При деструкции ПЭ, содержащего и внутренние и концевые двойные связи, а также разветвления, инициирование по закону случая превалирует и в высокомолекулярном и в олигомерном образцах (рис. 3, б). Отметим лишь, что изменение \bar{P}_n/\bar{P}_n^0 у низкомолекулярного ПЭ протекает медленнее, чем у высокомолекулярного ПЭ. В процессе катализитической деструкции ПП и БК характер изменения ММ также свидетельствует о преимущественно статистическом инициировании (рис. 3, б) в соответствии с общим правилом.

Различие величин кинетических параметров катализитической деструкции разных полиолефинов также указывает на влияние строения макроподсистем на характер протекания процесса. Возрастание величин брутто-констант скорости инициирования и энергии активации процесса с увеличением активности катализатора k_i и снижением устойчивости полиолефина отмечено во всем исследованном интервале температур (табл. 3). При этом длина кинетической цепи z с повышением температуры падает. Обнаружено также, что с увеличением длины материальной цепи наблюдается возрастание длины кинетической цепи.

Таким образом, особенности молекулярной структуры полиолефинов, в частности различное содержание дефектных групп (двойные связи и разветвления), обусловленные способом синтеза полимера, строение мо-

номерного звена и исходная ММ полимерных продуктов определяют различный характер протекания процесса катализитической деструкции полиолефинов в присутствии $\text{H}^+[\text{MgAlCl}_4 \cdot \text{OH}]^-$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1451.
2. Malanga M., Xi F., Vogl O. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 4. P. 226.
3. Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р., Минскер К. С. / Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. № 1. С. 28.
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. Вейганд К., Хильгентаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 168.
6. Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М., 1973. С. 129.
7. Алгоритмы и программы случайного поиска/Под ред. Растрогина А. А. Рига, 1969. С. 374.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
22.03.90

S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, Al. Al. Berlin, K. S. Minsker

REGULARITIES OF THE CATIONIC PROCESS OF DEGRADATION OF POLYOLEFINES OF VARIOUS STRUCTURE

Summary

Catalytic degradation of polyolefines in the presence of protonodonor complex compounds has been studied. The structure of polyolefines (the repeating unit structure, the presence of double bonds and branchings related with the method of synthesis, molecular mass characteristics) is shown to affect the features of degradation and selectivity of reaction products formation.