

УДК 541.64.678.046.

© 1991 г.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ.
ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ МОНОМЕРОВ**

*Иванова С. Р., Гумерова Э. Ф., Берлин Ал. Ал.,
Минскер К. С., Заиков Г. Е.*

Каталитическая деструкция полиолефинов, протекающая селективно в отличие от чисто термического процесса, позволяет решать задачу регенерации мономеров.

Библиография — 24 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	430
II. Термическая деструкция полиолефинов	430
III. Каталитическая деструкция полиолефинов	433
IV. Механизм каталитической деструкции	435
V. Кинетические особенности каталитической деструкции полиолефинов	438
VI. Оценка эффективных кинетических параметров	442
VII. Влияние химического строения полимера	445
VIII. Заключение	446

I. ВВЕДЕНИЕ

Кинетика каталитической деструкции полиолефинов в присутствии электрофильных агентов существенно отличается от кинетики их термической деструкции [1, 2]. Это связано, в первую очередь, с различиями в инициировании реакций распада полимерных продуктов. В общем случае и при термическом [3–5], и при каталитическом [6, 9] превращениях полиолефинов можно выделить два механизма реакции инициирования: а) инициирование процесса деполимеризации макромолекул по концевым группам, б) инициирование процесса статистического распада макромолекул по закону случая. До настоящего времени определить вклад каждого из этих механизмов на основе существующего теоретического и экспериментального подхода к изучению кинетических параметров реакции [10] не представлялось возможным. Новый метод оценки эффективных констант инициирования и длины кинетической цепи конкурирующих процессов [11] позволил приблизиться к созданию общей теории процессов селективной каталитической деструкции полиолефинов.

II. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Термическая деструкция полиолефинов как самостоятельный процесс привлекла внимание исследователей в конце 40-х годов, в первую очередь, с целью селективного извлечения ценных газообразных углеводородов из полимерного сырья [12–14]. Однако за редким исключением (поли- α -метилстирол, полиметилметакрилат) при термической деструкции полиолефинов наблюдалась весьма низкая селективность по выходу мономера. Для большинства полиолефинов при деструкции характерно

образование широкого спектра низкомолекулярных продуктов — газообразных, жидких и воскообразных [15]. Экспериментальные данные, в частности, изменение молекулярной массы полимера в зависимости от температуры и степени деструкции, качественный состав летучих и нелетучих продуктов деструкции, скорость процесса показали, что наиболее вероятными являются реакции разрыва цепи с переносом водорода и деполимеризации макромолекул [4, 15]. Процесс деструкции полиолефинов в ряде случаев может сопровождаться протеканием побочных реакций, например реакцией сшивки макромолекул. Кроме того, в некоторых случаях, в частности при деструкции полиэтилена, наблюдается образование активного центра по месту разветвления с последующим отрывом бокового фрагмента цепи.

Совокупность последовательно-параллельных реакций, лежащих в основе сложного химического процесса термической деструкции полиолефинов, предопределяет сложность изучения и описания процесса. Тем не менее, применительно к распаду полиолефинов основными реакциями, определяющими химизм брутто-процесса, являются: цепная деполимеризация с образованием соответствующего мономера и продуктов его изомеризации и гидрирования и статистическая деструкция и образование фрагментов полимерных молекул различной длины (деградация) макромолекул, приводящая к снижению молекулярной массы полимера.

Как правило, инициирование распада макромолекул связывается с наличием в полимерной цепи различного рода дефектов (структурных неоднородностей), образующихся, например, в процессе полимеризации. В качестве лабильных могут выступать группировки, формирующиеся при присоединении мономера по принципу «хвост» к «хвосту», при наличии боковых заместителей, внутренних двойных связей различных типов [15] и пр. Образующиеся первичные макрорадикалы расходуются в реакциях продолжения цепи, подвергаясь β -распаду (правило Райса) с образованием низших олефинов, а также в реакциях передачи и гибели цепи, приводящих к образованию более тяжелых углеводородов. Характерно, что в процессе термораспада полимерных продуктов роль реакции передачи цепи на полимер весьма велика [10], что является определяющим фактором в формировании неоднородного по составу набора продуктов реакции.

Среди реакций, протекающих в процессе термической деструкции полиолефинов, можно выделить три наиболее характерные реакции, определяющие выход и распределение продуктов: 1) радикальный распад (деградация) макромолекул; 2) реакции, протекающие с переносом водорода; 3) радикальные реакции замещения (передача цепи на полимер). В зависимости от химического строения полиолефинов роль этих реакций может быть различна. Так, например, для полиэтилена (ПЭ) равновероятны все три типа реакций, а для полизобутилена (ПИБ), имеющего в цепи два метильных заместителя у каждого второго атома углерода, характерны лишь реакции 1) и 3). Это приводит к тому, что при деструкции ПЭ образование мономера в заметных количествах маловероятно, да и термодинамически невыгодно, а при деструкции ПИБ образуется до 20% мономера (табл. 1). При наличии внутренних двойных связей в полиолефинах, как, например, в бутилкаучуке (БК), вновь повышается роль реакций переноса водорода (табл. 1). Как следствие, выход мономера оказывается весьма мал.

Реакции передачи цепи с отрывом атома водорода от основной цепи и заместителя (в случае ПЭ в качестве заместителя следует рассматривать ответвления, которые в преобладающем большинстве представляют собой этильные и *n*-бутильные группы) при термодеструкции ПЭ и БК

Таблица 1

Выход и состав газообразных продуктов термической и катализитической деструкции полиолефинов

Катализатор	Полиолефин	T, K	Выход газа, мас. %	Состав газообразных продуктов *, мас. %							
				C ₁ —C ₃	изо-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	α-C ₄ H ₈	изо-C ₄ H ₈	β-C ₄ H ₈	C ₄ H ₈ +C ₄ H ₁₀	C ₆ и выше
Без катализатора	ПЭ	673	40,8	52,9	18,7	7,5	—	1,1	19,8	47,1	—
	ПИБ	653	75,9	1,9	2,1	—	0,1	16,0	0,9	19,1	79,0
	БК	653	50,4	2,7	сл	0,5	3,0	2,9	30,3	36,7	60,6
AlCl ₃	ПЭ	643	47,6	5,7	22,4	—	0,1	15,7	2,7	40,9	53,4
	ПИБ	643	62,7	1,5	2,1	—	сл	19,1	1,0	22,2	76,3
	БК	643	85,0	14,3	59,0	—	0,1	0,6	0,2	59,9	25,8
NaAlCl ₄	ПЭ	643	84,8	24,8	54,9	0,8	—	19,7	0,3	75,5	—
	ПИБ	583	47,9	1,1	7,8	сл	0,3	88,8	2,0	98,9	—
	БК	573	38,8	16,4	23,6	0,4	0,5	39,0	12,4	62,6	7,7
MgCl ₂ ·AlCl ₃	ПЭ	643	88,2	15,0	42,5	6,7	—	21,8	14,0	85,0	—
	ПИБ	573	93,8	1,4	24,9	0,1	0,1	73,4	0,1	98,6	—
	БК	573	75,4	1,7	2,1	0,2	0,5	93,8	0,6	95,9	1,1

* В газообразных продуктах идентифицированы следы водорода.

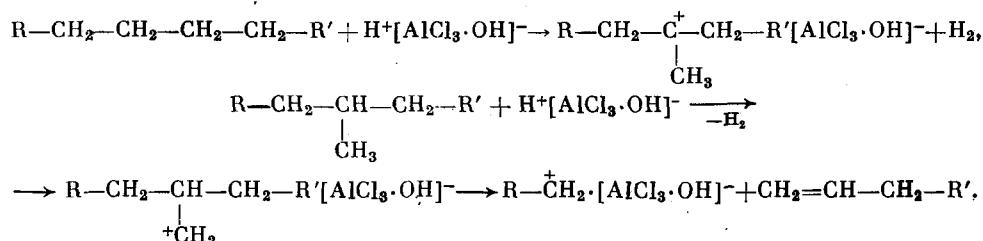
равновероятны. Для ПИБ, наоборот, характерны реакции передачи цепи с отрывом атома водорода от внутренних углеводородных атомов, вследствие чего наблюдается в основном образование углеводородов изомерного строения (табл. 1).

В целом можно видеть, что термический распад ПЭ, ПИБ и БК, равно, как и большинства других полиолефинов, ведет к образованию такого широкого набора продуктов реакций, что понятие селективность применительно к процессу термической деструкции полиолефинов теряет смысл. Тем не менее с практической точки зрения получение углеводородных фракций путем термической деструкции полимеров может представлять интерес не только как метод переработки различных полимерных отходов с целью их уничтожения, но и как один из вариантов получения жидких углеводородов для использования в качестве растворителей, добавок, топлива [16]. Возможны также каталитические способы переработки полиолефинов с получением газообразных и жидких топлив [17, 18].

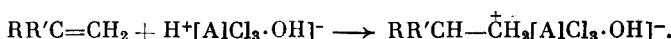
III. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Электрофильная каталитическая деструкция полиолефинов, протекающая по катионному механизму [8], весьма интересна с теоретической точки зрения как пример распада полимерных продуктов по законам концевых групп и случая.

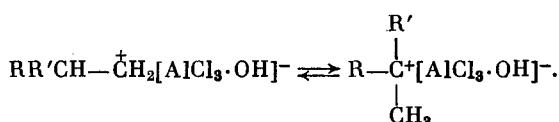
Электрофильная каталитическая деструкция полиолефинов в присутствии AlCl_3 , по сравнению с чисто термическим процессом протекает с более высоким выходом низкомолекулярных продуктов (табл. 1) при заметно более низких температурах, однако она недостаточно селективна по выходу мономера. В присутствии сильнокислых систем интенсифицируются не только процессы распада макромолекул, но и вторичные процессы, в частности реакции изомеризации и структурирования. Образование первичных полимерных ионов карбония под действием хлорида алюминия (по-видимому, в форме $\text{H}^+[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OH}]^-$ [19]) протекает при деструкции ПЭ с отрывом гидрид-иона по закону случая:



Вероятен и процесс инициирования деструкции полиолефинов по дефектным группам макромолекул, например по винилиденовым двойным связям:



Первичный ион изомеризуется, давая более стабильный третичный карбкатион:



При распаде полимерных карбкатионов образуется широкий набор продуктов: газообразные продукты от CH_4 (отрыв метильных разветвле-

Таблица 2

**Каталитическая деструкция полиолефинов в присутствии некоторых
аква-комплексов хлоридов металлов**

Катализатор	T, K	Выход газа, мас. %			Выход мономера, мас. %		
		ПИБ	БК	ПЭ	ПИБ	БК	ПЭ *
$MgCl_2 \cdot nH_2O$ $n=1 \div 2$	583	12,4	27,4	8,7	96,2	96,0	76,5
	603	81,9	92,0	24,5	99,5	96,4	77,1
	623	100,0	100,0	33,9	99,5	97,0	78,3
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	583	11,4	19,7	—	90,1	93,1	—
	603	36,2	31,6	21,4	92,4	92,0	73,0
	623	62,0	35,9	—	98,6	97,0	—
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	583	3,8	4,0	2,2	23,5	19,0	53,2

* Приведен суммарный выход C_4 -углеводородов.

ний) до C_4H_8 (скелетная изомеризация макроиона с последующим β -распадом), жидкие и воскообразные продукты — от C_5 -углеводородов и выше (табл. 1). Характерно, что при деструкции ПЭ выход непосредственно мономера (этилен) невелик.

Концевые двойные связи играют заметную роль в реакциях зарождения цепи. Однако доля реакций, протекающих по закону концевых групп, в случае деструкции ПЭ мала ввиду высокого содержания внутренних дефектных группировок. Повышение содержания концевых двойных связей в макромолекулах ПИБ и БК увеличивает вероятность инициирования процесса по закону концевых групп, хотя ожидаемого повышения селективности процесса также не наблюдается (табл. 1). Очевидно, последовательно протекающие реакции передачи цепи на полимер по закону случая играют достаточно большую роль в процессах деструкции полиолефинов в присутствии сильнокислых катализаторов.

Побочные реакции в электрофильных процессах обычно подавляются при снижении кислотности катализатора. Этот факт в совокупности с высокой активностью и селективностью установлен в процессах каталитической деструкции полиолефинов в присутствии комплексов типа $MCl_n \cdot AlCl_3$ ($M=Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, n=1-2$) [20–22]. Расплавы солей $MCl \cdot AlCl_3$, известные как ионные среды [23, 24], проявляют свойства слабокислых катализаторов. Уменьшение ионной силы внешнесферного катиона комплекса $MCl \cdot AlCl_3$ при переходе от Li^+ к Na^+ согласуется с порядком изменения скорости превращения полимера (табл. 1). Снижение кислотности катализаторов по сравнению с $AlCl_3$ благоприятно отражается на соотношении реакций продолжения и передачи цепи в пользу значительного уменьшения вклада реакций передачи цепи. Это в свою очередь приводит к существенному возрастанию селективности процесса в отношении выхода C_4 -углеводородов. В газообразных продуктах реакций содержится до 90–95% углеводородов C_4 (табл. 1).

Среди индивидуальных солей — хлоридов металлов I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева — высокую активность и селективность по выходу мономера в процессе каталитической деструкции ПИБ и БК проявляет $MgCl_2$ (табл. 2). При формировании каталитически активных хлоридов магния важную роль играет кристаллизационная вода [25]. Наиболее эффективными оказались аква-комpleксы $MgCl_2 \cdot H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 2H_2O$. Квантовохимические расчеты подтвердили возможность активирующего влияния кристаллизационной воды (табл. 3). Каталитическая активность аква-комплексов $MCl \cdot AlCl_3 \cdot H_2O$ и $MgCl_2 \cdot H_2O$

Таблица 3

**Квантовохимические расчеты катализаторов деструкции полиолефинов
(метод МО ЛКАО в приближении ППДП/2)**

Катализатор	$P_{k\alpha}$	q_{H^+}	Энергия комплексообразования, кДж/моль	Выход газа, мас.% (603 К)		
				ПИБ	ВК	ПЭ
LiCl·H ₂ O	10,5	0,182 0,182	131	9,1	21,2	—
MgOHCl	23,0	0,070	—	8,5	23,4	—
MgCl ₂ ·H ₂ O	12,7 15,4	0,166 0,185	265	100,0	100,0	49,5
MgCl ₂ ·2H ₂ O	15,4 10,0	0,146 0,185	260	100,0	100,0	45,0
MgCl ₂ ·4H ₂ O	13,7 12,5	0,158 0,165	216	59,5	45,2	21,4
LiAlCl ₄	5,6	0,253 0,217	88	61,1	96,5	57,4
NaAlCl ₄	4,5	0,226 0,229	249	55,0	46,7	55,9
KAlCl ₄	—	—	—	6,3	18,0	12,3

обусловлена достаточно большими положительными зарядами на атомах водорода. Стабильность аква-комплекса $MAICl_4 \cdot H_2O$, оцениваемая по величине энергии комплексообразования с водой, несколько ниже, чем у аква-комплексов хлоридов магния. Поэтому несмотря на более высокие заряды на атомах водорода, активность $MAICl_4 \cdot H_2O$ в процессе деструкции полиолефинов несколько ниже, чем $MgCl_2 \cdot H_2O$ (табл. 3). Следует отметить также, что квантовохимические расчеты находятся в соответствии с экспериментально выявленным рядом активности катализаторов $MAICl_4 > LiAlCl_4 > NaAlCl_4 > KAlCl_4$, т. е. кислотность $P_{k\alpha}$ и величины зарядов q_{H^+} на атомах водорода аква-комплексов убывают с ростом ионного радиуса катиона.

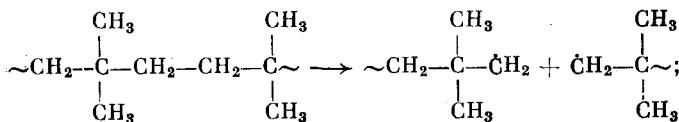
Таким образом, слабокислые комплексные катализаторы типа $MCl_n \cdot AlCl_3 \cdot H_2O$ и $MgCl_2 \cdot H_2O$ являются достаточно активными и селективными в процессах катализитической электрофильной деструкции полиолефинов.

IV. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

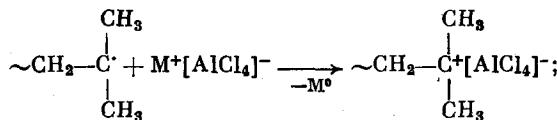
Механизмы протекания термической и термокаталитической деструкции полиолефинов различаются. Чисто термический распад полимерных продуктов протекает по радикальному механизму [5], а при деструкции полиолефинов в присутствии электрофильных катализаторов — по ионному [26, 27].

В ранних работах по катализитической деструкции полиолефинов в присутствии комплексов $MAICl_4$ катионный механизм процесса интерпретировался через возможность одноэлектронного окисления первичных радикалов, образующихся при термическом воздействии на полимер [1, 2]:

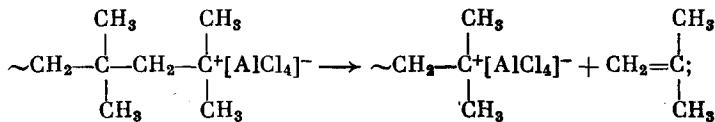
а) термический распад по закону случая, предпочтительно по дефектным группам (присоединение мономера «голова к голове»), содержащимся в макромолекулах, например



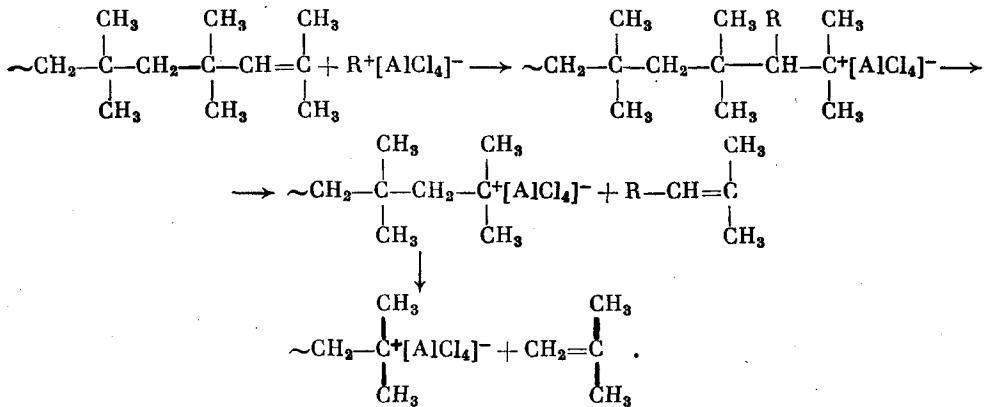
б) окислительно-восстановительная реакция с образованием полимерного карбкатиона



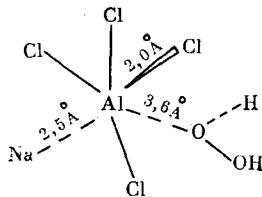
в) деполимеризация макроионов с образованием мономера



г) передача цепи на полимер с дальнейшей деполимеризацией макроионов по закону концевых групп

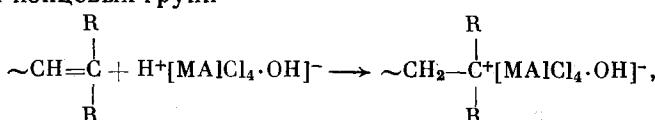


В случае использования аква-комплексов $\text{MAICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, иницирование процесса деструкции полиолефинов протекает на $\text{H}^+[\text{MAICl}_4 \cdot \text{OH}]^-$, имеющем структуру



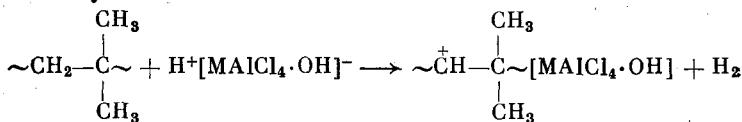
Аква-комплекс способен инициировать распад как по закону случая, так и по закону концевых групп. Взаимодействие катализатора со слабыми связями полимерной цепи по статистическому закону определяется структурой полиолефина: в ПЭ процесс деструкции макромолекул инициируется преимущественно по винилиденовым и транс-винилиденовым внутренним двойным связям, а для БК — в местах сочленения изобутильных фрагментов с изопренильным звеном. Процесс инициирования по закону концевых групп протекает по концевым двойным связям.

а) Закон концевых групп

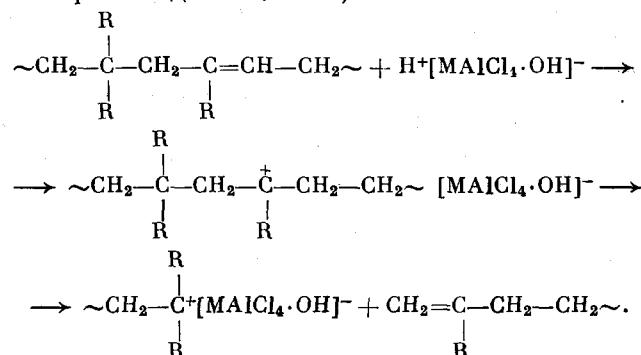


где $R-\text{CH}_3$ (ПИБ, БК); H (ПЭ).

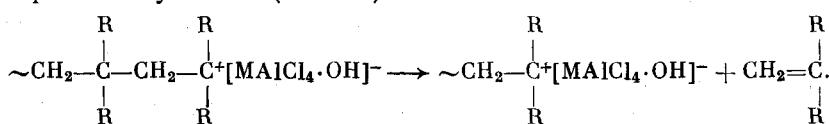
б) Закон случая



или (что более вероятно для БК и ПЭ)

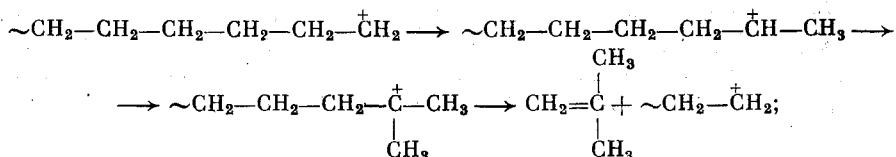


Реакции продолжения цепи распада макрокатионов могут существенно различаться в соответствии с химической природой используемого полимера. Например, в случае ПИБ и БК образующиеся карбкатионы подвергаются преимущественно распаду по β -связи с элиминированием мономера — изобутилена (табл. 1):

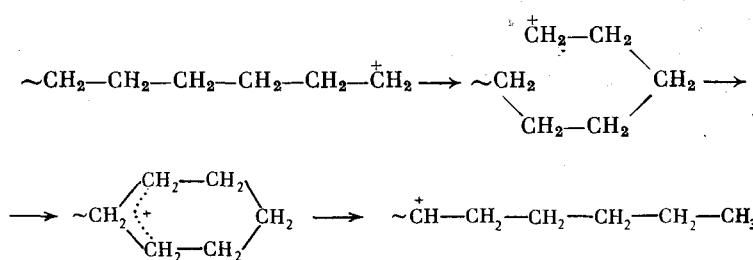


Линейный карбкатион $R-\overset{+}{\text{CH}}_2$, образующийся в процессе деструкции ПЭ, подвергается превращениям по двум основным схемам:

1) скелетная изомеризация с образованием третичного карбкатиона, последующий β -распад которого приводит к изобутилену

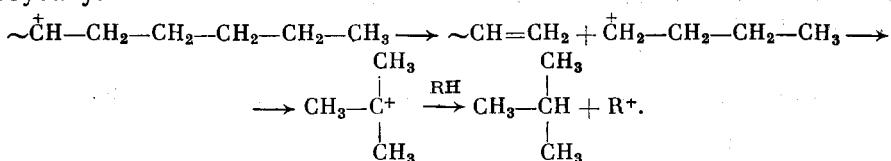


2) изомеризация макроиона с переносом избыточного положительного заряда на 6-й атом углерода путем промежуточной реакции циклизации «гибких» метиленовых последовательностей



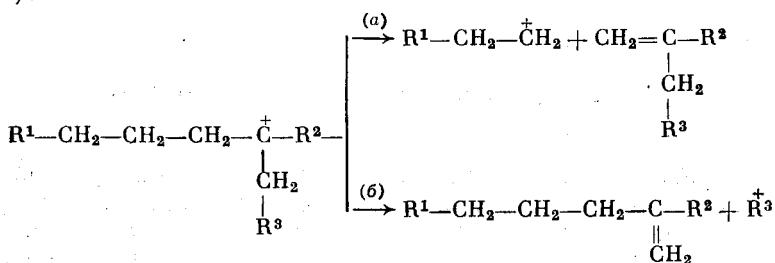
β -Распад образующегося карбкатиона с последующими изомеризациями и отрывом атома водорода от нейтральной молекулы приводит к

изобутану:



Эта реакция не соответствует классической схеме деполимеризации полимеров и может быть определена как сопряженная реакция деструкции и передачи цепи.

В случае термокаталитической деструкции ПЭ, всегда содержащего разветвления, образование карбкатионов может происходить по третичному атому углерода. Последующий распад макрокатиона протекает по двум направлениям: распад основной цепи (*a*) и элиминирование боковой цепи (*b*).

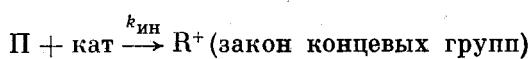
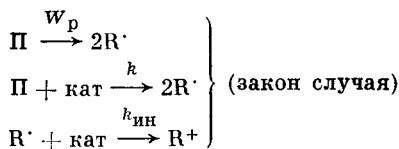


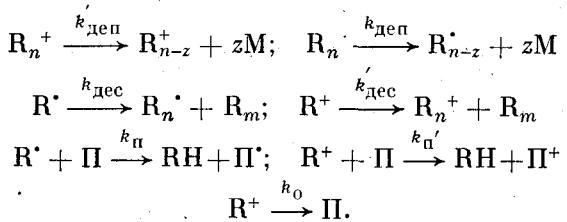
В обоих случаях образуется новый карбкатион, подвергающийся дальнейшему распаду, а также «мертвый» полимер с винилиденовой двойной связью.

Таким образом, процесс инициирования термокатализитической деструкции полиолефинов различного химического строения в присутствии аква-комплексов $\text{MAICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MCl}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет общие закономерности: образование активного центра по концевым двойным связям макромолекулы (закон концевых групп) и статистический разрыв макроцепей по дефектным группам и слабым связям. Механизм реакции продолжения цепи определяется строением полиолефина: наличие объемных заместителей ведет либо к протеканию реакций преимущественно деполимеризации (ПИБ, БК), либо (параллельно) деполимеризации с предварительной изомеризацией карбкатиона; отсутствие таковых в линейном полимере (ПЭ) приводит к деструкции с реакцией передачи цепи на полимер.

V. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Химическая природа катализатора определяет последовательность протекающих реакций деструкции полиолефинов, а следовательно, и особенности кинетической схемы процесса. При использовании ионных слабокислых катализаторов типа MAlCl_4 , $\text{MAlCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MCl}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ кинетика процесса описывается схемой:





Здесь $k'_{\text{и}}$, $k_{\text{и}}$, $k'_{\text{деп}}$, $k_{\text{деп}}$, $k'_{\text{дес}}$, $k_{\text{дес}}$, $k_{\text{и}}$, $k_{\text{о}}$ — константы скоростей иницирования, деполимеризации, деструкции под действием ионных и радикальных центров, передачи цепи ионных и радикальных центров и обрыв цепи соответственно.

Для реакции деструкции полимера по закону случая изменение концентрации макрокатионов $[R]^+$ описывается уравнением

$$d[R^+]/dt = k_{\text{и}} [катализатор] [R^\cdot] - k_0 [R^+]. \quad (1)$$

В стационарном состоянии при

$$[R^+] = k_{\text{и}} [катализатор] [R^\cdot] / k_0,$$

где

$$\begin{aligned}
 [R^\cdot] &= -\frac{k_{\text{и}} [катализатор]}{2k_1} + \sqrt{\left(\frac{k_{\text{и}} [катализатор]}{2k_1}\right)^2 + \frac{W_p}{k_1}} = \\
 &= \frac{k_{\text{и}} [катализатор]}{2k_1} \left[\sqrt{\frac{4k_1(W_t + k_1 [катализатор])}{(k_{\text{и}} [катализатор])^2}} + 1 - 1 \right].
 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $W_p = W_t + k_1 [катализатор]$ — скорость образования радикалов в результате термического разрыва полимерной цепи и под действием катализатора.

Рассмотрим два крайних случая [1]:

а) в системе небольшое количество катализатора, т. е. только малая доля образовавшихся радикалов превращается в полимерные ионы карбония. Это отвечает условию

$$4k_1(W_t + k_1 [катализатор]) / (k_{\text{и}} [катализатор])^2 \gg 1, \quad (3)$$

тогда

$$[R^\cdot] = \sqrt{(W_t + k_1 [катализатор]) / k_1}$$

и выражение для скорости статистического распада полиолефинов примет вид

$$\begin{aligned}
 V_1 &= (k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}}) \frac{k_{\text{и}} [катализатор]}{k_0} \sqrt{\frac{W_t + k_1 [катализатор]}{k_1}} + \\
 &+ (k_{\text{деп}} + k_{\text{дес}}) \sqrt{\frac{W_t + k_1 [катализатор]}{k_1}}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

В этом случае лимитирующей стадией процесса является реакция взаимодействия катализатора с радикалом;

б) в системе много катализатора, т. е. все образовавшиеся радикалы превращаются в карбкатионы

$$4k_1(W_t + k_1 [катализатор]) / (k_{\text{и}} [катализатор])^2 \ll 1$$

В этом случае концентрация макрорадикалов в системе определяется соотношением

$$[R^\cdot] = (W_t + k_1 [катализатор]) / (k_{\text{и}} [катализатор]), \quad (5)$$

и скорость процесса представляется в виде

$$V_1 = (k'_{\text{деп}} + k'_{\text{дес}})(W_t + 2k_1 [катализатор]) / k_0. \quad (6)$$

Таблица 4

Брутто-параметры катализитической деструкции полиолефинов
 $(c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}, t = 3,6 \cdot 10^3 \text{ с})$

Полиолефин	Катализатор	T, K	$z + 10\%$	$(k_{\text{ин}} \cdot 10^7) \pm 5\%, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Полиизобутилен	LiAlCl ₄	583	10	0,6	100
		603	8	1,7	
		623	6	4,3	
	NaAlCl ₄	583	10	0,3	105
		603	7	0,8	
		623	6	2,4	
	KAlCl ₄	583	4	0,4	140
		603	3	1,1	
		623	3	3,7	
	NaAlCl ₄	573	40	0,7	54
		573	55	1,2	55
		573	62	2,0	48
Бутилкаучук (сополимер изобутилена с изопреном)	LiAlCl ₄	573	8	0,4	118
		603	19	1,2	
		623	26	3,9	
	NaAlCl ₄	643	31	5,8	124
		573	10	0,4	
		603	12	1,3	
	KAlCl ₄	623	17	3,6	151
		643	20	5,0	
		573	7	0,1	
	NaAlCl ₄	603	9	0,5	151
		623	12	1,2	
		643	19	2,7	

При инициировании реакции деполимеризации ПИБ по закону концевых групп концентрация активных центров $[R]^+$ определяется соотношением

$$d[R^+]/dt = k_{\text{ин}} [\text{кат}] C_n - k_o [R^+],$$

где $C_n = A_0/\bar{P}_n$ — концентрация двойных связей в полимере (A_0 — концентрация полимера, \bar{P}_n — степень полимеризации полимера).

Уравнение для скорости реакции деполимеризации ПИБ по закону концевых групп имеет вид

$$V_2 = k_p' [R^+] = \frac{(k'_\text{деп} + k'_\text{дес}) k_{\text{ин}} [\text{кат}] C_n}{k_o} = \frac{(k'_\text{деп} + k'_\text{дес}) k_{\text{ин}} A_0 [\text{кат}]}{k_o \bar{P}_n} \quad (7)$$

Тогда скорость реакции деполимеризации в общем случае описывается уравнением

$$V = V_1 + V_2 = (k'_\text{деп} + k'_\text{дес}) \frac{k_{\text{ин}} [\text{кат}]}{k_o} \sqrt{\frac{W_t + k_1 [\text{кат}]}{k_1}} + (k'_\text{деп} + k'_\text{дес}) \sqrt{\frac{W_t + k_1 [\text{кат}]}{k_1}} + \frac{(k'_\text{деп} + k'_\text{дес}) k_{\text{ин}} A_0 [\text{кат}]}{k_o \bar{P}_n} \quad (8)$$

Полученное уравнение учитывает параллельное протекание реакций деструкции и деполимеризации на ионных и радикальных активных центрах, но не позволяет судить о причинах различия в селективности процесса по выходу мономера в присутствии катализаторов. Селективность действия катализаторов можно количественно оценить по величинам z (z — длина кинетической цепи, характеризующая количество мономерных

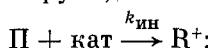
звеньев, выделяющихся в среднем на один разрыв макромолекулы):

$$z = \frac{k'_\text{деп} [R^+] + k'_\text{дес} [R^\cdot] + k'_\text{дес} [R^+] + k_\text{деп} [R^\cdot]}{W_t + k' [\text{кат}] + k_n [R^+] + k_{n'} [R^+]} \quad (9)$$

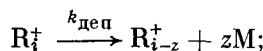
С повышением активности катализатора в ряду $\text{LiAlCl}_4 > \text{NaAlCl}_4 > \text{KAlCl}_4$ величина z и брутто-скорость деструкции полимерных продуктов растут (табл. 4), а с увеличением температуры длина кинетической цепи деполимеризации ПИБ и БК на каждом из катализаторов выбранного ряда падает, в то время как константа скорости деполимеризации возрастает. Это связано с ростом вклада термической составляющей, увеличивающей вероятность статистической деградации цепи, а также реакций передачи и обрыва цепи. При деструкции ПЭ выход мономера мал и понятие длины кинетической цепи должно быть отнесено к процессу элиминирования C_4 -углеводородов, а не мономерных звеньев. Однако в отличие от ПИБ и БК, для ПЭ условная величина z с ростом температуры возрастает (табл. 4), что очевидно связано с увеличением роли реакций распада с последующей передачей цепи, способствующих повышению выхода одного из основных продуктов каталитической деструкции ПЭ – изобутана. Значения величин брутто-энергии активации каталитической деструкции полиолефинов во всех представленных случаях ниже, чем при термическом распаде полимеров. Это объясняется как снижением энергии реакции инициирования, так и энергии распада полимерной цепи ввиду катионной природы активного центра.

Представленная кинетическая схема характеризует суммарный процесс деструкции полиолефинов, протекающей в присутствии электрофильных катализаторов. Поэтому она может быть использована и для описания брутто-кинетики деструкции полиолефинов в присутствии катализаторов, активных и в протонодонорной форме. Однако при этом необходимо учитывать, что величины констант скоростей реакции взаимодействия катализатора с радикалом и реакции радикального распада полимера значительно уменьшаются, и скорость реакции деполимеризации будет определяться в первую очередь ионными процессами инициирования и продолжения цепи. В этом случае кинетическая схема процесса каталитической термодеструкции полиолефинов может быть представлена следующим образом:

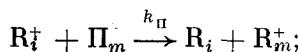
а) инициирование (справедливо для инициирования как по закону случая, так и по закону концевых групп)



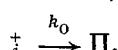
б) продолжение цепи



в) межмолекулярная передача цепи



г) гибель активных центров (обрыв цепи)



Скорость изменения концентрации полимерных ионов карбония, образовавшихся по закону случая, может быть выражена уравнением:

$$d[R^+]/dt = k_\text{ин} [\text{кат}] [\Pi] - k_0 [R^+].$$

Предполагая стационарность концентрации активных центров, получим

$$[R^+] = k'_\text{ин} [\Pi] [\text{кат}] / k_0.$$

При образовании активных центров по закону концевых групп выражение для скорости изменения концентрации активных центров описывается уравнением:

$$d[R^+]/dt = k_{ин}'' [кат] C_k - k_o [R^+],$$

где C_k — концентрация концевых двойных связей. Соответственно в условиях стационарности

$$[R^+] = k_{ин}'' [кат] C_k / k_o.$$

Уравнения для скорости деполимеризации имеют вид

$$V_1 = k_{деп} [R^+] = k_{деп} k_{ин}' [\Pi] [кат] / k_o \text{ (закон случая),}$$

$$V_2 = k_{деп} [R^+] = k_{деп} k_{ин}'' [кат] C_k / k_o \text{ (закон концевых групп).}$$

Предполагая независимость процессов, протекающих по закону случая и закону концевых групп, получим выражение для суммарной скорости деструкции

$$V = k_{деп} [кат] (k_{ин}' \Pi + k_{ин}'' C_k) / k_o$$

Таким образом, скорость суммарного процесса деструкции полиолефинов определяется в первую очередь процессами инициирования и, в частности, величинами эффективных констант скорости инициирования по закону случая и закону концевых групп. Это определяет необходимость количественной оценки кинетических параметров процесса инициирования.

VI. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Процесс электрофильной каталитической деструкции полиолефинов может быть описан общим уравнением, учитывающим вклад реакций как по закону случая, так и по закону концевых групп.

$$-d\Pi/dt = z_k k_{ин} C_k + k_{ис} z_c \Pi. \quad (10)$$

Здесь Π — убыль полимера (волях от исходного); $k_{ис}$ и $k_{ин}$ — константы скорости инициирования процесса деструкции полимера соответственно по закону случая и по закону концевых групп; z_c и z_k — длина кинетической цепи при деструкции по закону случая и закону концевых групп; C_k — концентрация концевых двойных связей. Предполагая, что концевые группы, способные к инициированию процесса деполимеризации, расходуются в процессе деструкции по экспоненциальному закону $C_k = C_{к0} \exp(-k_{ин} t)$ ($C_{к0}$ — исходное содержание концевых двойных связей), что характерно в частности для ПИБ, получаем

$$\Pi = \exp(-k_{ис} z_c t) + \frac{k_{ин} z_k C_{к0}}{k_{ин} - k_{ис} z_c} [\exp(-k_{ин} t) - \exp(-k_{ис} z_c t)]. \quad (11)$$

Оценить численные значения величин $k_{ин}$, z_k , $k_{ис}$ и z_c можно на начальных стадиях процесса, когда $\Pi \ll 1$, $t \ll 1/k_{ин}$ и $t \ll 1/k_{ис} z_c$ (экспериментально это возможно при реализации процесса в низкотемпературных условиях 200–300°C, когда скорости «выгорания» цепей относительно невелики). Тогда

$$\Pi = 1 - k_{ис} z_c t - k_{ин} z_k t C_{к0}. \quad (12)$$

Изменение молекулярной массы ПИБ может быть определено с учетом накопления разрывов цепи. Количество макромолекул равно $n = n_0 + k_{ис} t$, а их молекулярная масса определяется выражением

$$\bar{M}_n = \Pi/n \simeq \frac{1 - k_{ис} z_c t - k_{ин} z_k C_{к0} t}{n_0 (1 + k_{ис} t/n_0)} \simeq \bar{M}_n^0 (1 - k_{ис} z_c t - k_{ин} z_k C_{к0} t - k_{ис} t/n_0) \quad (13)$$

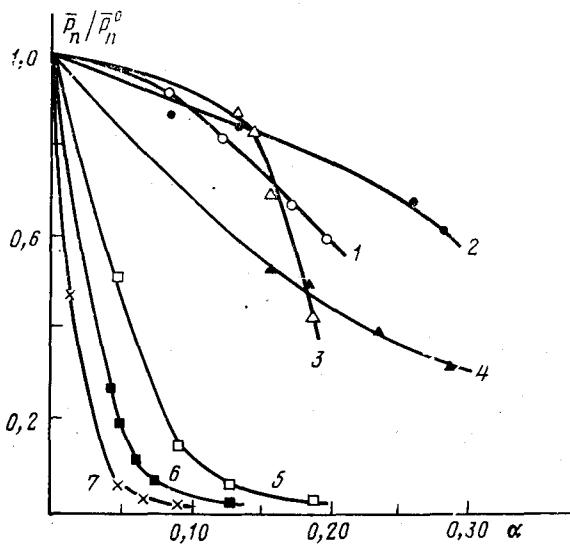


Рис. 1. Зависимость относительной степени полимеризации при деструкции полизобутилена от глубины превращения образцов полизобутилена. Исходная степень полимеризации: 1 – 15, 2 – 17, 3 – 20, 4 – 49, 5 – 360, 6 – 1 790, 7 – 3 570. Катализатор – NaAlCl_4 , температура 473 К

Здесь $\bar{M}_n^0 = 1/n_0 = 1/C_{k0}$ (предполагается наличие одной концевой двойной связи в каждой исходной макромолекуле ПИБ). Относительная степень полимеризации в ходе деструкции будет изменяться согласно уравнению

$$\bar{P}_n/\bar{P}_n^0 = 1 - k_{ic}z_c t - k_{ic}\bar{P}_n^0 t - k_{ik}z_k t/\bar{P}_n^0. \quad (14)$$

Отсюда можно найти изменение относительной степени полимеризации, приведенное к изменению глубины превращения $d\alpha = \Delta\Gamma$. Из уравнения (12) имеем

$$\Delta\Gamma = (k_{ic}z_c + k_{ik}z_k C_{k0}) t.$$

В результате получим

$$\frac{d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)}{d\alpha} = - \frac{k_{ic}z_c + k_{ic}\bar{P}_n^0 + k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0}{k_{ic}z_c + k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0}. \quad (15)$$

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 (15) можно упростить.

$$\frac{d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)}{d\alpha} = - \frac{k_{ic}\bar{P}_n^0 + k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0}{k_{ic}z_c + k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0}. \quad (16)$$

Для упрощения расчетов величин кинетических параметров каждой из конкурирующих реакций рассмотрим следующие предельные случаи:

а) при малом вкладе реакций, протекающих по концевым группам, т. е. при $k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0 \ll k_{ic}z_c \ll k_{ic}\bar{P}_n^0$, выражение для приведенной относительной степени полимеризации принимает вид

$$d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/d\alpha = - \bar{P}_n^0/z_c; \quad (17)$$

б) при малом вкладе реакций, протекающих по закону случая, имеем $d\alpha/dt \approx k_{ik}z_k/\bar{P}_n^0$. Величина \bar{P}_n^0 при таком процессе для исходного наиболее вероятного ММР ($\bar{P}_w/\bar{P}_n \approx 2$) практически не изменяется, т. е. $d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/d\alpha \approx 0$. Это согласуется с экспериментальными данными

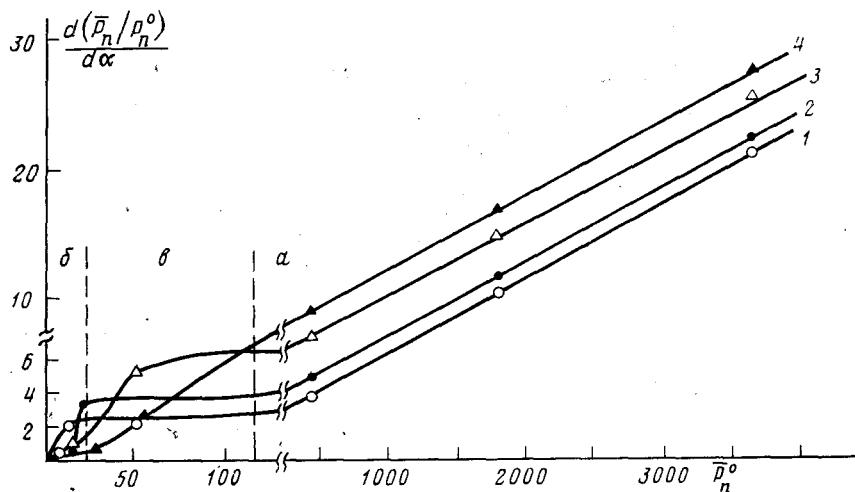


Рис. 2. Изменение $d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/d\alpha$ в процессе деструкции полиизобутилена на катализаторе NaAlCl_4 при различных температурах. Температура, К: 1 – 473, 2 – 493, 3 – 513, 4 – 533

(рис. 1, кривые 1–3). Использование уравнения (16) в этом случае не имеет смысла, поскольку при его выводе не принималось во внимание полное «выгорание» макромолекул при деполимеризации полимера;

в) в случае, когда в изменении числа цепей основную роль играет закон случая, а в реакции деполимеризации – закон концевых групп, т. е. при $k_{\text{ик}}\bar{P}_n^0 \gg k_{\text{ик}}z_c/\bar{P}_n^0 \gg k_{\text{ик}}z_k$, имеем

$$d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/dt = -k_{\text{ик}}(\bar{P}_n^0)^2/k_{\text{ик}}z_k. \quad (18)$$

Три варианта а), б), в) соответствуют трем участкам на кривой зависимости расчетных значений $d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/d\alpha$ от \bar{P}_n^0 , полученным по тангенсам угла наклона соответствующих экспериментальных кривых (рис. 1). С возрастанием степени полимеризации последовательно реализуется каждый из трех возможных вариантов б), в), а) (рис. 2).

По тангенсам угла наклона для участков а) и в) кривой зависимости $d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/d\alpha$ от \bar{P}_n^0 (рис. 2) можно найти соответственно z_c и $k_{\text{ик}}/k_{\text{ик}}z_k$. Величину $k_{\text{ик}}$ можно рассчитать, принимая во внимание, что основной вклад в падение молекулярной массы полимера вносит закон случая. Это соответствует зависимости $d(\bar{P}_n/\bar{P}_n^0)/dt = -k_{\text{ик}}\bar{P}_n^0$, что позволяет оценить значение $k_{\text{ик}}$.

Величины z_c и $k_{\text{ик}}$, полученные при обработке экспериментальных данных, можно использовать для оценки численных значений $k_{\text{ик}}$ и z_k по уравнению (11). Полученные значения кинетических параметров – константы скорости инициирования и длины кинетической цепи деполимеризации полимеров (для деструкции ПИБ в присутствии NaAlCl_4 , приведенные в табл. 5) свидетельствуют о превалирующей роли реакций инициирования катализитической деструкции по закону концевых групп в низкотемпературных условиях. С повышением температуры деструкции полиолефинов отношение величин $k_{\text{ик}}$ и $k_{\text{ик}}$ уменьшается и при 260°C их значения становятся соизмеримыми.

На примере использования солей $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$ и $\text{MgCl}_2\cdot\text{AlCl}_3$ изучено влияние природы катализаторов на деструкцию полиолефинов. Комплексная соль $\text{MgCl}_2\cdot\text{AlCl}_3$ характеризуется несколько более высокой кислотностью по сравнению с $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$. Это обуславливает повышение активности катализатора $\text{MgCl}_2\cdot\text{AlCl}_3$ в процессе деструкции полимера.

Таблица 5

Параметры реакций инициирования катализитической деструкции полизобутилена по закону случая и закону концевых групп на различных катализаторах

Катализатор	T, K	$k_{ик} \cdot 10^6$	z_K	$k_{ис} \cdot 10^6$	z_C	$k_{ик}/k_{ис}$	$E_{ис},$ кДж/моль	$E_{ик},$ кДж/моль
$NaAlCl_4$	473	1,6	—	0,2	8,1	8,1	69	47
	493	1,7	—	0,3	6,2	5,7		
	513	1,9	1,3	0,4	4,7	4,8		
	533	2,7	5,7	0,7	3,7	3,8		
$MgCl_2 \cdot AlCl_3$	473	3,35	—	0,3	8,4	10,8	70,7	45,8
	493	3,4	—	0,5	7,1	7,6		
	513	3,8	1,4	0,6	4,9	6,4		
	533	5,4	5,9	1,1	3,7	5,1		

Таблица 6

Значения брутто-констант скорости и константы скорости инициирования катализитической деструкции полиэтилена по закону случая ($NaAlCl_4$)

T, K	$k_{ис} \cdot 10^{-7}, с^{-1}$	скор $\cdot 10^7, с^{-1}$
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: $E_{ис} = 79$ кДж/моль, E_a (брутто-процесса) = 92 кДж/моль.

На примере термокатализитической деструкции ПИБ показано, что в присутствии $MgCl_2 \cdot AlCl_3$ суммарный выход газообразных продуктов и выход непосредственно изобутилена существенно возрастают по сравнению с $NaCl \cdot AlCl_3$. Изменение кислотности катализатора оказывает влияние и на селективность процесса по выходу мономера. Проведенные кинетические исследования по определению соотношения реакций инициирования процесса деградации макроцепей по закону случая и инициирования реакции деполимеризации по закону концевых групп свидетельствуют о том, что повышение селективности процесса связано с увеличением роли реакций деполимеризации по закону концевых групп (табл. 5): показатель отношения констант скорости инициирования по закону случая и закону концевых групп в процессе деструкции в присутствии $MgCl_2 \cdot AlCl_3$ выше, чем в присутствии $NaCl \cdot AlCl_3$ (табл. 4), хотя тенденция к снижению этого соотношения с ростом температуры также сохраняется.

VII. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА

Для полиолефинов, содержащих не только концевые, но и внутренние двойные связи, а возможно, и некоторые другие дефектные группировки, как это имеет место у ПЭ и БК, соотношение реакций инициирования по закону случая и закону концевых групп при распаде полимеров изменится.

Расчет кинетических параметров процесса каталитической деструкции ПЭ в присутствии $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$ показывает, что величины констант скоростей инициирования по закону случая соизмеримы с константами скорости брутто-процесса деструкции полимера (табл. 6). Это свидетельствует о преимущественном статистическом инициировании процесса деструкции ПЭ и невысокой доле реакций, протекающих по закону концевых групп.

Качественным подтверждением превалирующей роли реакций инициирования по закону случая является характер изменения кривых зависимости относительной степени полимеризации от степени превращения полимера, в частности резкое падение \bar{P}_n/\bar{P}_n^0 уже при малых степенях превращения.

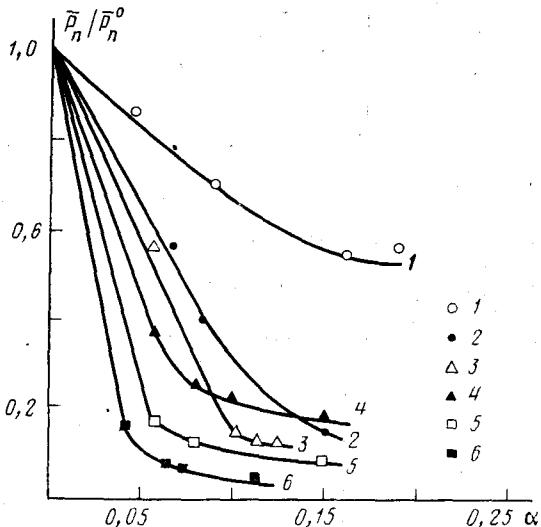


Рис. 3. Зависимость изменения относительной степени полимеризации от степени превращения образцов полиэтилена с различной исходной молекулярной массой: 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — $2 \cdot 10^4$, 3 — $6 \cdot 10^4$, 4 — $1 \cdot 10^5$, 5 — $2,5 \cdot 10^5$, 6 — $2,7 \cdot 10^5$. Катализатор — NaAlCl_4 , температура 633 К

нях превращения ПЭ (рис. 3), и экспериментально установленная независимость скорости процесса от \bar{P}_n^0 . В то же время аналогичные данные, полученные при использовании ПИБ, свидетельствуют о ярко выраженной зависимости степени превращения полимера от молекулярной массы деструктируемых образцов. Низкомолекулярные полизобутилены ($\bar{M}=800-2000$) с высоким содержанием концевых двойных связей подвергаются в основном деполимеризации по закону концевых групп, и относительная степень полимеризации изменяется медленно (рис. 1, кривые 1—3). Повышение молекулярной массы ПИБ (рис. 1, кривая 4) и соответственно уменьшение содержания двойных связей $\text{C}=\text{C}$ приводит к заметному возрастанию доли реакций инициирования по закону случая, а при весьма значительном увеличении исходной степени полимеризации ($\bar{M}=1800-16000$) (рис. 1, кривые 5—7), когда содержание концевых двойных связей мало, инициирование по закону случая играет определяющую роль.

Следовательно, в общем случае можно утверждать, что соотношение содержания внутренних лабильных группировок (в том числе и $\text{C}=\text{C}$ -связей) и концевых двойных связей определяет характер инициирования каталитической деструкции полиолефинов и, как следствие, оказывает заметное влияние на численные значения величин эффективных констант скоростей инициирования.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ имеющихся на сегодняшний день данных по каталитической деструкции полиолефинов в присутствии катализаторов различной природы позволяет рассматривать кислотность как один из решающих фак-

торов изменения эффективности и селективности процесса катализитической деструкции полимеров. Однако четкой интерпретации зависимости кислотности катализатора деструкции и показателей его активности и селективности для большинства катализаторов деструкции полиолефинов (цеолитов, алюмосиликатов, «сверхкислот») до настоящего времени нет.

Установлено, что использование комплексных электрофильных катализаторов умеренной кислотности (существенно более низкой, чем кислотность AlCl_3 , $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$) позволяет повысить селективность процесса.

Механизм каталитического распада полиолефинов на электрофильных катализаторах основан на реакциях образования полимерного карбокатиона и его дальнейшего селективного распада с образованием мономерных и других ценных низкомолекулярных продуктов. Инициирование процесса определяется природой катализатора и химическим строением макромолекул и протекает как по закону случая, так и по закону концептных групп. Кинетический анализ позволяет определить соотношение этих процессов для полиолефинов с различной структурой макроцепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25. С. С. 1458—1463.
2. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А. и др. // Там же. 1983. Т. 25. А. С. 1451—1457.
3. Seger M., Cantow H.-J. // Polym. Bull. 1979. V. 5. P. 347—354.
4. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
5. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 248 с.
6. Kodaira J., Osawa Z., Ando H. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1977. Р. 1892—1898.
7. Vasile C., Onu P. // Acta Polym. 1985. V. 36. Р. 543—550.
8. Jamaguchi T., Kamiguchi T., Ito T. et al. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1976. Р. 1171—1174.
9. Lucchese W., Maschio G., Giusti P. // Imballaggio. 1981. V. 32. Р. 215—222.
10. Simha R., Wall L. A. // Phys. Chem. 1952. V. 56. Р. 707—715.
11. Берлин А. А., Гумерова Э. Ф., Иванова С. Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29. Б. С. 816—819.
12. Murata K., Sato K., Teshima H. // Kagaku kogaku ronbunshu. 1982. V. 8. Р. 279—284.
13. Poller R. C. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1980. V. 30. Р. 152—160.
14. Murata K., Sato K. // Kagaku kogaku ronbunshu. 1981. V. 7. Р. 64—70.
15. Madorsky S. L. // Thermal degradation of organic polymers. N. Y.: Intersci., 1964.
16. Переработка отходов термоластов / Л. М. Варданян, А. Ф. Пиняев, В. И. Жданова и др. М.: НИИТЭХим. 1985. 82 с.
17. Pat. 2623331 FRG//C. A. 1977. V. 89. Р. 69340.
18. Pat. 3845157 USA//C. A. 1974. V. 20. Р. 21855.
19. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Бабкин В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 535—542.
20. Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Берлин А. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28. А. С. 266—271.
21. Иванова С. Р., Романко Т. В., Шаехова В. Г. и др. // Там же. 1985. Т. 27. А. С. 244—250.
22. Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Романко Т. В. и др. // Там же. 1986. Т. 28. А. С. 1217—1221.
23. Фурман А. А. Неорганические хлориды: Химия и технология. М.: Химия, 1980. 416 с.
24. Chambers C., Larsen J. W. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1984. V. 23. Р. 648—654.
25. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978. 350 с.
26. Ayame A., Yamada Y., Yo Shida T. et al. // J. Jap. Petrol. Inst. 1979. V. 22. Р. 280—287.
27. Hemishi X., Ayame A., Yosida T. et al. // Ibid. 1980. V. 23. Р. 35—43.