

На правах рукописи



НОВИКОВА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
бис(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НЕОДИМА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в Федеральном Государственном унитарном предприятии
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском
институте синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

Научный руководитель:

Васильев Валентин Александрович

доктор химических наук, профессор, научный консультант
Общество с ограниченной ответственностью «Научно-
производственное объединение ЕВРОХИМ»

Официальные оппоненты:

Розенцвет Виктор Александрович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории экологической биохимии
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экологии Волжского бассейна Российской Академии
Наук, г. Тольятти

Мингалеев Вадим Закирович

доктор химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории стереорегулярных полимеров
Обособленное структурное подразделение Институт химии
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской
академии наук, г. Уфа

Ведущая организация:

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Защита состоится 30 мая 2019 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.230.05 в ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский
пр., д. 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВО
СПбГТИ (ТУ) и на сайте СПбГТИ (ТУ) по адресу
<http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/6524-...html>

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на
имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., Санкт-
Петербургский государственный технологический институт (технический университет).
Справки по тел.: (812) 494-93-75; e-mail: dissovet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «___» 2019 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на
соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук Д 212.230.05,
кандидат технических наук

Семенова
Алла Дмитриевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности. Синтетический полизопрен (ПИ) с высоким содержанием *cis*-1,4-звеньев находит широкое применение при изготовлении шин и резинотехнических изделий. В настоящее время крупнотоннажные производства ПИ базируются в основном на использовании «титановых» каталитических систем. Данная технология имеет ряд существенных недостатков: недостаточно высокое содержание *cis*-1,4-звеньев в ПИ (до 95%), образование олигомеров и гель-фракции на стадии полимеризации изопрена (ИЗ), ухудшающие физико-химические характеристики, наличие остатков катализатора в товарном каучуке, приводящие к преждевременной деструкции каучука. Использование новых каталитических систем на основе неодима позволяет преодолеть ряд указанных недостатков в синтезе ПИ. Неодимовые катализаторы проявляют более высокую активность в процессах полимеризации ИЗ и позволяют получать ПИ с содержанием *cis*-1,4-звеньев до 98%.

Эффективность неодимовых катализаторов в синтезе стереорегулярного ПИ стимулирует исследования, направленные на расширение круга редкоземельных каталитических систем для полимеризации диенов. В состав неодимовых каталитических систем помимо редкоземельной составляющей (комплексообразователя) входят алюминийорганическое соединение (АОС), галогенсодержащее АОС (за исключением систем, где комплексообразователем является галогенид неодима) и диеновый углеводород. В настоящее время для синтеза ПИ в промышленности используется гетерогенная каталитическая система на основе сольвата хлорида неодима (СХН). Недостатками этой системы являются: сложность технологии получения катализатора, необходимость использования охлаждающего агента и затруднение в дозировании катализатора в полимеризационную систему из-за его гетерогенности. В этой связи разработка гомогенных каталитических систем, поиск и использование новых комплексообразователей являются актуальными.

Цель работы заключалась в разработке новых гомогенных высокоэффективных каталитических систем, позволяющих упростить технологию получения каталитического комплекса, а также исследование закономерностей процесса полимеризации ИЗ под действием этого катализатора.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- Применить новые комплексообразователи для достижения гомогенности каталитической системы;
- Разработать последовательность введения компонентов каталитического комплекса при его синтезе;
- Изучить влияние условий формирования катализатора на его активность, стереоселективность и свойства синтезируемого ПИ;
- Исследовать кинетические закономерности полимеризации ИЗ в присутствии каталитической системы оптимального состава;

- Изучить пласто-эластические и физико-механические свойства ПИ, синтезированного с использованием каталитической системы оптимального состава.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые разработан одностадийный синтез неодимового компонента каталитической системы с использованием 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ);
- Разработан новый способ получения высокоэффективного быстросозревающего гомогенного каталитического комплекса полимеризации ИЗ на основе соединений редкоземельных элементов (РЗЭ);
- Впервые показана возможность использования CCl_4 в качестве донора хлора в процессе синтеза каталитического комплекса;
- Установлено, что очерёдность стадий введения АОС и хлорсодержащего АОС (ХАОС) при синтезе каталитической системы определяет её активность в полимеризации ИЗ: для достижения максимальной активности катализатора стадия хлорирования должна быть последней;
- Впервые обнаружена зависимость порядка реакции по катализатору от температуры полимеризации для исследуемой каталитической системы. Определены значения числа активных центров (АЦ) и начальные скорости полимеризации ИЗ;
- Впервые изучено влияние времени выдержки каталитической системы после добавления АОС на её активность и свойства получаемого ПИ;

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- Разработан высокоэффективный гомогенный каталитический комплекс полимеризации ИЗ, который легко дозируется в систему полимеризации;
- Показано, что для достижения максимальной активности катализатора не требуется охлаждение при его синтезе, в отличие от каталитической системы на основе СХН, используемой в настоящее время в промышленности;
- Гомогенность катализатора, отсутствие необходимости захолаживания в процессе его синтеза и ускоренное «созревание» позволяют упростить оформление ряда технологических стадий производства синтетического каучука;
- ПИ, полученный с использованием разработанной каталитической системы, по ряду физико-механических свойств превосходит промышленный каучук СКИ-5ПМ;
- Результаты работы использованы в разработке исходных данных для проектной документации ФГУП «НИИСК» для организации промышленного процесса.

Теоретическая значимость. Получение новых закономерностей в области синтеза стереорегулярных каучуков на основе ПИ расширяют представления о процессе стереоспецифической полимеризации ненасыщенных соединений.

Методология и методы исследования. Содержание структурных звеньев в синтетическом ПИ рассчитывали по спектрам ^{13}C ЯМР («Bruker AM-500»).

Молекулярные характеристики ПИ (M_w – среднемассовая молекулярная масса; M_n – среднечисленная молекулярная масса; M_w/M_n – коэффициент полидисперсности) определяли

методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе («Waters Breeze»).

ИК-спектры поглощения ХАОС регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer модели 577.

Испытания физико-механических свойств образцов исследуемого ПИ проводили в соответствии с российскими и международными стандартами по метрологически аттестованным методикам.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработка гомогенной высокоэффективной каталитической системы на основе соединений неодима;
- Кинетические закономерности процесса полимеризации ИЗ в присутствии исследуемой гомогенной системы;
- Способы регулирования молекулярной массы (ММ) синтезируемого ПИ.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования – ГПХ и ЯМР-спектроскопии.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на III Всероссийской конференции «Каучук и Резина 2013: традиции и новации» (г. Москва); XIX Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2014 г» (г. Москва); II Ежегодной научно–практической конференции–конкурсе «Молодые учёные – развитию ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург, 2014); III Ежегодной научно-практической конференции–конкурсе «Молодые учёные – развитию ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург, 2015); XXII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2017 г» (г. Москва); XXIII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2018 г» (г. Москва).

Автор выражает глубокую признательность и благодарность к.х.н., ст.н.с. Бодровой В.С., ст.н.с. Дроздову Б.Т. и к.х.н., ст.н.с. Бубновой С.В. за неоценимую помощь и рекомендации в постановке экспериментов и обсуждении результатов. А также к.т.н. Цыпкиной И.М. за проведение физико-механических испытаний полимеров и помощь в интерпретации результатов, н.с. Сендерской Е.Е. за помощь в определении микроструктуры полизопренов; н.с. Агибаловой Л.В., н.с. Маретиной Е.Ю. и н.с. Ерёминой М.А. за помощь в определении молекулярных параметров полимеров.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 представляет собой обзор отечественных и зарубежных публикаций по теме диссертации, на основе анализа которых сформулированы основные научные и практические направления диссертационной работы.

В главе 2 представлены характеристики исходных продуктов, описание лабораторной установки полимеризации, методы анализа и исследования исходных и конечных продуктов.

Скорости реакции полимеризации и концентрацию АЦ рассчитывали с помощью кинетического метода, в основе которого лежит оценка зависимости степени полимеризации от времени и концентрации компонентов. Скорость полимеризации определяли по наклону начальных прямолинейных отрезков кинетических кривых. Концентрацию АЦ рассчитывали следующим образом, определяли количество образующихся в процессе полимеризации полимерных цепей (моль цепей/моль неодима - N) по формуле:

$$N = \frac{C_M \times K \times 68}{C_K \times M_n \times 100}$$

где C_M – концентрация мономера, моль/л; K – конверсия мономера, %; 68 – молекулярная масса ИЗ, г/моль; C_K – концентрация неодима, моль/л; M_n – среднечисленная молекулярная масса, г/моль.

Строили графическую зависимость величины N от конверсии мономера, которая в исследуемом процессе носит прямолинейный характер. Экстраполяция этой зависимости к нулевой конверсии ИЗ позволяет определить долю неодима, образовавшего АЦ полимеризации по отношению к общему его содержанию, т.е. число полимерных цепей при отсутствии реакций переноса.

В Главе 3 приведены результаты и их обсуждение, полученные в ходе работы.

Разработка процесса получения нового гомогенного катализатора на основе соединений неодима

При разработке гомогенного катализатора в качестве комплексообразователя была выбрана неодимовая соль *bis*(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ЭГФК).

На первом этапе был разработан новый одностадийный способ получения неодимового компонента каталитической системы. Этот способ заключается во взаимодействии в углеводородном растворителе Nd_2O_3 с ЭГФК в присутствии катализатора (водный раствор $NdCl_3 \times 6H_2O$) и 1,2-ПГ.

Следующим этапом была разработка оптимальных условий синтеза каталитической системы на основе *bis*(2-этилгексил)фосфата неодима (ЭГФН; NdA_3).

Было исследовано влияние диена в составе каталитической системы на основе ЭГФН на её активность в процессе полимеризации ИЗ. Для исследования были выбраны наиболее распространённые диеновые углеводороды, в частности, бутадиен (БД), ИЗ и пиперилен (ПП).

Концентрация диена в каталитической системе определяет её фазовое состояние и фактическую эффективность. Катализаторы, содержащие менее 10 моль любого из трёх диенов на моль соединения неодима, являются гетерогенными и менее активными. При соотношении диен/ $NdA_3=10$ (мол.) катализатор изменяет фазовое состояние в процессе хранения: гомогенный в первые часы после приготовления, через сутки при $20^{\circ}C$, как правило, становится гетерогенным, при этом активности не теряет.

Установлено, что гомогенный катализатор образуется при соотношениях диен/ $NdA_3=20-50$ (мол.) При большем содержании диена раствор катализатора приобретает повышенную вязкость.

Природа диена в составе катализатора не оказывает заметного влияния на микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики (ММХ) полимера: содержание 3,4-звеньев составляет 2,5% с отклонениями в пределах ошибки определения, а полидисперсности полимеров находятся в пределах 3–4 отн.единиц (таблица 1).

Таблица 1 – Конверсия ИЗ, ММХ и микроструктура полимера в зависимости от природы диена в составе катализитической системы

Диен	Конверсия изопрена (К), %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
Без диена	19,9	356	4,8	97,8	2,2
ИЗ	28,6	284	3,8	97,5	2,5
БД	59,3	311	3,2	97,3	2,7
ПП	79,1	338	3,5	97,0	3,0

Примечания: ТИБА – триизобутилалюминий; ДИБАХ – диизобутилалюминийхлорид

Условия полимеризации: $NdA_3 + 20\text{диен} + 9\text{ТИБА} + 2,7\text{ДИБАХ}$; $[i-C_5H_8] = 1,5$ моль/л; $[Nd] = 1,5 \times 10^{-4}$ моль/л; время полимеризации (τ) – 30 мин; $T_{\text{пол}} = 50^\circ\text{C}$; растворитель – нефрас П1-63/75

Таким образом, данные таблицы 1 показывают, что катализитическая система, имеющая в своём составе ПП при соотношении ПП/ $NdA_3 = 20$ (мол.) обладает максимальной активностью, что было использовано далее.

Влияние природы и концентрации АОС в составе катализитической системы на её активность и свойства образующихся ПИ представлено в таблице 2. В качестве алкилирующих агентов были изучены диизобутилалюминий гидрид (ДИБАГ), тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО) и ТИБА.

Таблица 2 – Влияние природы АОС в катализитической системе на её активность, ММХ и микроструктуру ПИ

АОС	Al/ NdA_3 , (мол.)	К, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
					<i>цис</i> -1,4-	3,4-
ТИБА	9	89,6	358	3,4	97,0	3,0
ТИБАО	12	81,2	430	3,3	96,9	3,1
ДИБАГ	9	60,3	87	9,8	97,4	2,6

Условия полимеризации: $NdA_3 + 20\text{ПП} + \text{АОС} + 2,7\text{ДИБАХ}$; остальные см. таблицу 1

Максимальной активности катализаторы достигают при использовании ТИБА при мольном соотношении ТИБА/ NdA_3 , равном 8–9, в случае ДИБАГ при 9–12, а ТИБАО при 12–15. Катализитическая система с ТИБА в этом ряду наиболее эффективна (таблица 2).

Следует отметить, что природа АОС оказывает существенное влияние на уровень молекулярных масс (ММ) ПИ. При использовании катализатора, содержащего ДИБАГ образуются низкомолекулярные полимеры с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Замена ТИБА в составе катализатора на ТИБАО приводит к увеличению ММ полимера. Содержание *цис*-1,4-звеньев в полимерах находится на одном уровне и практически не изменяется от природы АОС (таблица 2).

С учётом преимуществ по активности для дальнейших исследований в качестве АОС был выбран ТИБА при оптимальном соотношении ТИБА/NdA₃=9 (мол.).

Было изучено влияние условий хлорирования при синтезе каталитической системы. При отсутствии хлорсодержащего компонента активность катализатора с ЭГФН в полимеризации ИЗ крайне низка, образующийся полимер по данным ¹³C ЯМР-спектроскопии содержит 84,8% *цис*-1,4-звеньев, 10,3% *транс*-1,4-звеньев и 4,9% 3,4-структур.

Независимо от очерёдности подачи ДИБАХ в синтезе катализатора оптимальное соотношение составляет ДИБАХ/NdA₃=2,7 (мол.) (рисунок 1).

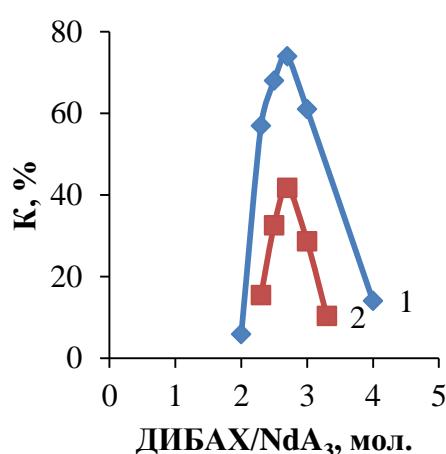


Рисунок 1 – Зависимость мольного соотношения ДИБАХ/NdA₃ в каталитической системе от конверсии ИЗ при очерёдности подачи ТИБА перед ДИБАХ (1) и ДИБАХ перед ТИБА (2)

Условия полимеризации:

NdA₃+20ПП+9ТИБА+ДИБАХ; остальные см. таблицу 1

Установлено, что каталитическая система проявляет максимальную активность, если в процессе её синтеза ХАОС подаётся в последнюю очередь. В этих условиях образуется гомогенный катализатор, при подаче ДИБАХ перед ТИБА формируется гетерогенный катализатор. Порядок подачи хлорирующего соединения не оказывает значительного влияния на ММХ и микроструктуру ПИ (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние очерёдности подачи ДИБАХ в процессе синтеза катализатора на его активность, ММХ и микроструктуру ПИ

Очерёдность подачи ДИБАХ	K, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
ТИБА+ДИБАХ	82,0	381	3,8	96,9	3,1
ДИБАХ+ТИБА	58,6	310	4,0	97,2	2,8

Условия полимеризации: NdA₃+20ПП+9ТИБА+2,7ДИБАХ; [i-C₅H₈]=1,5 моль/л; [Nd]=1,5×10⁻⁴ моль/л; τ=60 мин; T_{пол}=50°C; нефрас

Дальнейшие исследования проводили при оптимальном порядке ввода компонентов катализатора: ЭГФН–ПП–ТИБА–ХАОС.

В качестве хлорирующих агентов кроме ДИБАХ были исследованы другие хлорсодержащие соединения алюминия, такие как этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) или растворимый в толуоле комплекс хлорида алюминия с дифенилоксидом (AlCl₃×2ДФО). Во всех случаях образуются гомогенные катализаторы, проявляющие высокую активность в полимеризации ИЗ. Синтезируемые ПИ характеризуются близкими величинами ММ и содержания *цис*-1,4-звеньев (таблица 4).

В качестве хлорирующего агента привлекает внимание CCl_4 , поскольку он является самым концентрированным среди органических соединений источником хлора. Однако, как оказалось, изучаемая катализическая система, содержащая CCl_4 , малоактивна в полимеризации ИЗ. За полчаса полимеризации при соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_8/\text{NdA}_3=10000$ (мол.), при 50°C конверсия ИЗ составила 9,6%.

Таблица 4 – Влияние природы хлорирующего агента в составе катализатора на конверсию ИЗ, ММХ и микроструктуру ПИ

Хлорирующий агент	К, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
ДИБАХ	79,8	439	3,1	97,3	2,7
ЭАСХ	80,0	415	2,8	97,3	2,7
$\text{AlCl}_3 \times 2\text{ДФО}$	78,7	371	3,6	96,7	3,3

Условия полимеризации: $\text{NdA}_3+20\text{ПП}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ХАОС}$; остальные см. таблицу 1

Было проведено исследование взаимодействия ТИБА с CCl_4 в среде толуола. Показано, что ТИБА практически количественно превращается в ДИБАХ при соотношении $\text{CCl}_4/\text{ТИБА}=1:4$ (мол.). Тождественность ИК-спектров в области $500-250 \text{ cm}^{-1}$ (345 cm^{-1} – валентные колебания $\text{Al}-\text{Cl}$) продукта реакции CCl_4 с ТИБА и эталонного ДИБАХ подтверждает образование ДИБАХ в названных условиях (рисунок 2).

ДИБАХ, предварительно синтезированный из CCl_4 и ТИБА, проявляет высокую активность в составе катализатора, равную активности эталонного ДИБАХ (таблица 5).

В качестве компонента катализитической системы проверена заранее приготовленная смесь ТИБА и CCl_4 (MIX), содержащая одновременно алкилирующий и хлорирующий агенты. Смесь содержит суммарное количество ТИБА, необходимое для получения катализатора оптимального состава и расхода ТИБА на взаимодействие с CCl_4 .

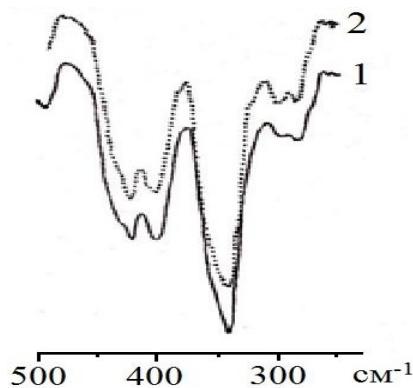


Рисунок 2 – ИК-спектр продукта взаимодействия CCl_4 и ТИБА (1) в толуоле в сравнении с эталонным образцом ДИБАХ (2).

Таблица 5 – Влияние способа приготовления ДИБАХ на конверсию ИЗ, ММХ и микроструктуру синтезируемого ПИ

Хлорирующий агент	К, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
ДИБАХ	86,2	430	3,3	97,5	2,5
ТИБА: $\text{CCl}_4=4:1$	83,9	400	3,6	97,7	2,3
MIX	83,3	397	3,7	98,0	2,0

Примечание: MIX=9ТИБА+2,7(ТИБА+4ССl₄)

Условия полимеризации: $\text{NdA}_3+20\text{ПП}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ХАОС}$; остальные см. таблицу 3

Как оказалось, активность каталитических систем во всех трёх рассмотренных вариантах сопоставима, а предыстория синтеза ДИБАХ не оказывает заметного влияния на ММХ и микроструктуру ПИ (таблица 5).

Процесс синтеза исследуемого катализатора условно можно разделить на две стадии. Первая стадия – алкилирование соединения неодима ТИБА. Вторая стадия – реакция хлорирования продуктов взаимодействия ЭГФН с ТИБА.

Было исследовано влияние времени выдержки каталитической системы после добавления АОС на её активность. С этой целью к раствору ЭГФН с ПП добавляли ТИБА, выдерживали в течение определённого времени, затем к полученным продуктам прибавляли хлорирующий агент – ДИБАХ. Максимальной активности достигает каталитическая система, у которой время выдержки с ТИБА составляет 1 час, дальнейшее увеличение времени алкилирования приводит к падению активности катализатора. Продолжительность алкилирования практически не оказывает влияния на ММХ полимера. Содержание 3,4-звеньев остаётся на одном уровне (таблица 6).

Таким образом, увеличение времени алкилирования приводит к снижению активности каталитической системы, а оптимальное время выдержки катализатора после добавления АОС составляет один час.

Таблица 6 – Влияние времени выдержки каталитической системы после добавления АОС на её активность и свойства ПИ

Продолжительность алкилирования	K, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				цис-1,4-	3,4-
0,5 ч	61,1	402	3,2	97,1	2,9
1 ч	82,3	376	3,6	97,1	2,9
6 ч	63,6	384	3,3	97,0	3,0
1 сут.	63,5	398	3,1	96,0	4,0
3 сут.	33,5	444	2,9	96,7	3,3
6 сут.	25,5	368	3,3	96,4	3,6

Условия полимеризации: NdA₃+20ПП+9ТИБА+2,7ДИБАХ; остальные см. таблицу 1

Было исследовано влияние времени «созревания» катализатора на его активность. Скорость достижения максимальной активности катализатора, содержащего ЭГФН, выгодно отличается от скорости «созревания» других каталитических систем на основе неодима. Уже через два часа после введения последнего компонента активность катализатора становится максимальной и далее не меняется, тогда как катализатор на основе СХН, используемый в промышленности, достигает предельной активности лишь через 15-20 часов «созревания» (рисунок 3). ММХ и микроструктура ПИ практически не чувствительны к времени «созревания» исследуемой каталитической системы (таблица 7).

Таким образом, на основе проведённых систематических исследований по изучению оптимальных условий формирования каталитической системы было установлено, что для катализатора на основе ЭГФН оптимальный мольный состав следующий – NdA₃:диен:АОС:хлорирующий агент=1:20:9:2,7 (по хлору), в качестве диена оптимально использование ПП, в качестве АОС – ТИБА, в качестве хлорирующих агентов могут быть использованы: ДИБАХ, ЭАСХ, AlCl₃×2ДФО и продукты взаимодействия CCl₄ с ТИБА. Компоненты подаются в указанном порядке; оптимальное время алкилирования составляет один час, продолжительность «созревания» не менее двух часов.

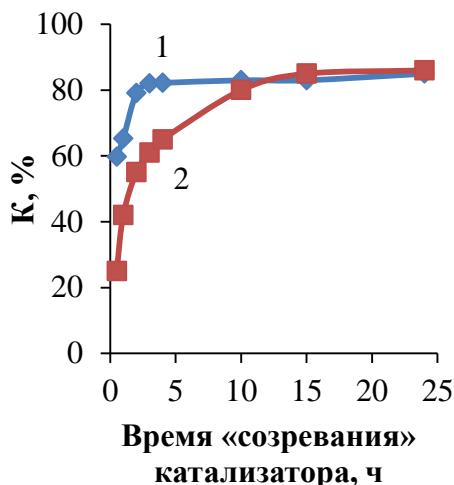


Рисунок 3 – Влияние времени «созревания» катализаторов на основе ЭГФН (1) и СХН (2) на их активность в процессе полимеризации ИЗ

Условия полимеризации:

$\text{NdA}_3 + 20\text{ПП} + 9\text{ТИБА} + 2,7\text{ДИБАХ}$;

$\text{NdCl}_3 \cdot i\text{-PrOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{ПП} + 15\text{ТИБА}$;

остальные см. таблицу 3

Таблица 7 – Влияние времени «созревания» каталитической системы на основе ЭГФН на её активность и свойства ПИ

Время «созревания» катализатора, ч	K, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
0,5	59,7	363	3,7	97,9	2,1
1,0	65,3	364	3,4	97,9	2,1
2,0	79,1	381	3,7	98,0	2,0
4,0	82,2	369	3,6	97,2	2,8
24,0	84,2	322	3,6	97,4	2,6

Условия полимеризации: см. таблицу 3

Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе ЭГФН

Вторым этапом было исследование кинетических закономерностей полимеризации ИЗ под влиянием каталитической системы на основе ЭГФН. Полимеризация ИЗ с каталитической системой на основе ЭГФН протекает без индукционного периода, что свидетельствует о высокой скорости процесса формирования действующих АЦ (реакции инициирования). Характер кинетических кривых, описывающих процесс образования ПИ при различных температурах в интервале от 0°C до 70°C, практически не меняется (рисунок 4), скорости полимеризации (V_p) увеличиваются, а число АЦ (C_a) остаётся неизменным (таблица 8).

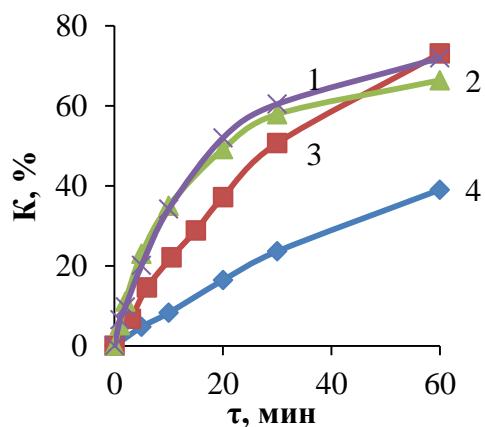


Рисунок 4 – Конверсионные зависимости полимеризации ИЗ при различной температуре полимеризации

Условия полимеризации:

$\text{NdA}_3 + 20\text{ПП} + 9\text{ТИБА} + 2,7\text{ДИБАХ}$; $[i\text{-C}_5\text{H}_8] = 1$ моль/л;

$[\text{Nd}] = 1,33 \times 10^{-4}$ моль/л; нефрас

1 – 70°C, 2 – 50°C, 3 – 20°C, 4 – 0°C

Зависимости скорости полимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса в интервале температур от 0°C до 70°C представляют собой прямые линии (рисунок 5). Кажущиеся энергии активации E_a , рассчитанные из наклона прямых, приведённые в таблице 9, практически не отличаются от E_a , установленной ранее для реакций полимеризации диенов с катализаторами Циглера-Натта.

Таблица 8 – Кинетические параметры полимеризации ИЗ в зависимости от температуры полимеризации

T _{пол.} , °C	V _p × 10 ² , моль/л×мин	C _a %
0	0,9	10
20	2,4	8
50	5,5	11
70	6,5	9

Условия полимеризации: см. рисунок 4

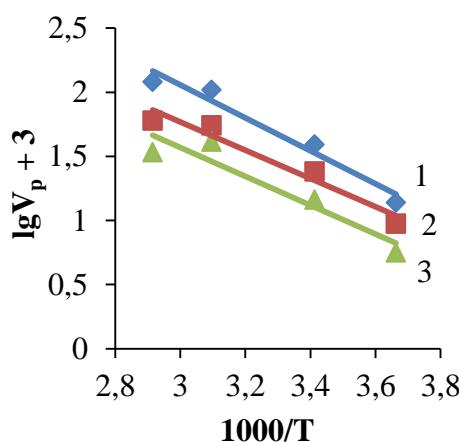


Рисунок 5 – Зависимости Аррениуса для полимеризации ИЗ в интервале от 0°C до 70°C при различном соотношении *i*-C₅H₈/NdA₃ (мол.)

Условия полимеризации:
NdA₃+20ПП+9ТИБА+2,7ДИБАХ; [i-C₅H₈]=1,0 моль/л;
[Nd]=(2,00; 1,33; 1,00)×10⁻⁴ моль/л; нефрас

1 – 5000, 2 – 7500, 3 – 10000

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации мономера был определен первый порядок реакции по мономеру (рисунок 6), который совпадает с порядком аналогичной зависимости для катализатора на основе СХН.

Таблица 9 – Кажущаяся энергия активации в зависимости от мольного соотношения *i*-C₅H₈/NdA₃

<i>i</i> -C ₅ H ₈ /NdA ₃ , мол.	E _a , кДж/моль
5000	24,6
7500	21,0
10000	21,5

Условия полимеризации: см. рисунок 5

Известно, что скорость полимеризации ИЗ на хлоридном редкоземельном катализаторе пропорциональна также концентрации катализатора в первой степени. Поэтому выражение для скорости полимеризации имеет простой вид:

$$V_p = k_p \times C_M \times C_a$$

где k_p – константа скорости роста цепи, л/моль×мин; C_M – концентрация мономера, моль/л; C_a – концентрация активных центров, моль/л.

Из которого легко рассчитать кинетические параметры полимеризации. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора, содержащего ЭГФН, сложнее и определяется температурой процесса (таблица 10, рисунок 7).

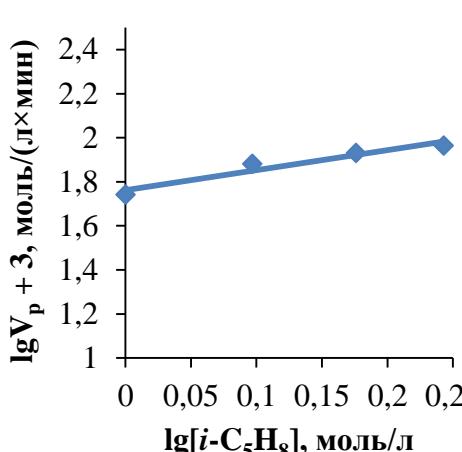


Рисунок 6 – Зависимость начальной скорости полимеризации ИЗ от концентрации мономера

Условия полимеризации:

$\text{NdA}_3+20\text{ПП}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ДИБАХ}$;
 $[\text{Nd}]=1,5\times 10^{-4}$ моль/л; $T_{\text{пол}}=50^\circ\text{C}$; нефрас

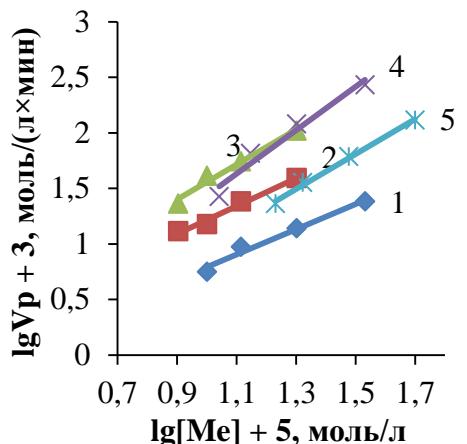
Дробный порядок реакции по катализатору (n) обусловлен применением именно ЭГФН в его составе. Такой вывод подтверждается данными, относящимися к кинетике полимеризации ИЗ с катализатором на основе аналогичной соли гадолиния (GdA_3) при 50°C (рисунок 7): порядки реакций по катализатору ($n=1,5$) в обоих случаях совпадают. Характерно, что порядок реакции по катализатору непрерывно увеличивается с повышением температуры. Очевидно, что причины установленных закономерностей следует искать в различиях в структуре АЦ полимеризации при разных температурах.

Из литературных данных известно, что ЭГФК, используемая для синтеза ЭГФН, в углеводородных растворах существует в виде димера. ЭГФН также характеризуется ассоциированными мостичными структурами, образованными с участием донора электронов – кислорода кислотных остатков. Вполне логично допустить, что в зависимости от температурных условий АЦ полимеризации представляют собой набор мономерных, димерных и, возможно, более крупных ассоциатов соединений неодима с АОС. Можно предположить, что изменение значения n при различной температуре полимеризации связано с изменениями равновесных состояний между различными формами АЦ. Если рассмотреть только неодимовую часть АЦ после алкилирования и хлорирования NdA_3 производными алюминия и упростить её до двух видов хелатных комплексов неодима: мономерного и димерного, как это изображено на рисунке 8, можно представить, что эти структуры существуют в равновесном состоянии, определяемом температурой процесса.

Таблица 10 – Зависимость порядка реакции по катализатору от температуры полимеризации

$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	0	20	50	70
n	1,1	1,3	1,5	2,0

Условия полимеризации: $\text{NdA}_3+20\text{ПП}+9\text{ТИБА}+2,7\text{ДИБАХ}$; $[i\text{-C}_5\text{H}_8]=1$ моль/л; нефрас



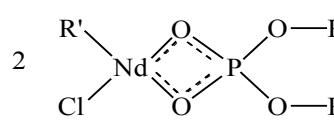
1 – 0°C (NdA₃), 2 – 20°C (NdA₃), 3 – 50°C (NdA₃), 4 – 70°C (NdA₃), 5 – 50°C (GdA₃)

Таким образом, основываясь на экспериментальных и литературных данных, кинетическое уравнение полимеризации ИЗ, в присутствии системы на основе ЭГФН, можно представить в виде:

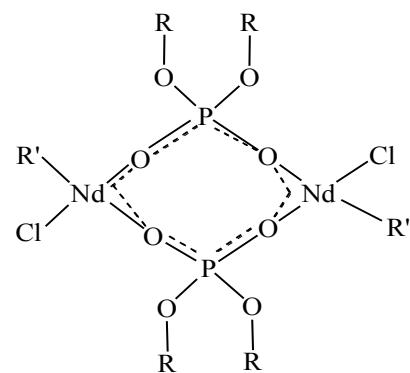
$$V_p = k_p \times C_M \times C_a^n$$

где $n=1\div 2$ в зависимости от температуры полимеризации.

Мономерная форма



Димерная форма



Где R = —CH₂—CH(C₂H₅)—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃ R' = —CH₂—CH(CH₃)—CH₃

Рисунок 8 –
Гипотетическая
структура
«неодимовой» части
АЦ катализатора

Рисунок 7 – Зависимость начальной скорости полимеризации ИЗ от концентрации катализатора при различной температуре полимеризации

Условия полимеризации:

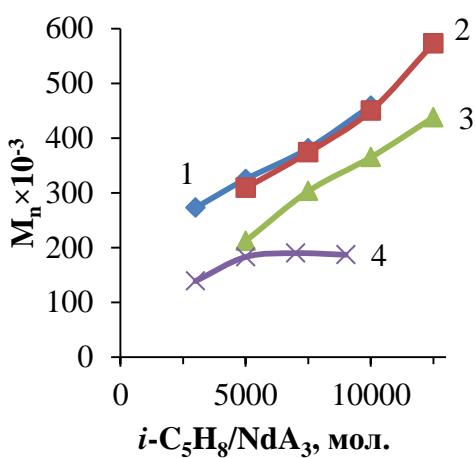
MeA₃+20ПП+9ТИБА+2,7ДИБАХ;

[i-C₅H₈]=1,0 (NdA₃); 1,5 (GdA₃) моль/л; нефрас

Примечание: [Me] – концентрация РЗЭ в реакционной среде

Условия полимеризации определяют не только её кинетику, но и свойства полимера. С уменьшением концентрации катализатора молекулярные массы ПИ увеличиваются в интервале температур полимеризации от 0°C до 50°C, при 70°C концентрация катализатора практически не влияет на ММ. Температура полимеризации заметно влияет на ММ полимера: увеличение температуры от 0°C до 70°C приводит к снижению ММ исследуемых полимеров (рисунок 9).

Варьирование концентрации мономера в растворе также является одним из рычагов регулирования ММ синтезируемого ПИ. С увеличением концентрации мономера в растворе ММ ПИ возрастает, а ширина ММР остаётся неизменной. Содержание 1,4-звеньев уменьшается с ростом температуры (таблица 11).



1 – 0°C, 2 – 20°C, 3 – 50°C, 4 – 70°C

Таблица 11 – Влияние концентрации мономера в растворе и температуры полимеризации на активность катализатора, ММХ и микроструктуру ПИ

T _{пол.} , °C	[i-C ₅ H ₈], моль/л	K, %	M _n × 10 ⁻³	M _w /M _n	Микроструктура ПИ, % зв.	
					цис-1,4-	3,4-
25	1,0	93,3	585	3,1	98,0	2,0
	2,0	92,4	654	3,0	97,4	2,6
50	1,0	95,5	388	3,1	96,8	3,2
	2,0	89,9	413	3,2	97,1	2,9

Условия полимеризации: см. таблицу 3

Таким образом, проведённые исследования показали, что система на основе ЭГФН является эффективным катализатором полимеризации ИЗ и позволяет получать полимеры, содержащие не менее 97% цис-1,4-звеньев с заданными ММХ.

Физико-механические характеристики вулканизатов полизопрена, полученного с использованием катализатора на основе ЭГФН

Заключительным этапом работы было исследование пластико-эластических и физико-механических свойств ПИ, синтезированного с использованием катализатора оптимального состава. В таблице 12 представлены сравнительные характеристики лабораторных образцов ПИ, полученного с использованием катализитической системы на основе ЭГФН и промышленного каучука СКИ-5ПМ, получаемого с помощью катализатора на основе СХН.

Для регулирования ММ и управления пластико-эластическими свойствами ПИ может быть успешно использован ДИБАГ, применяемый для этой цели в промышленном производстве каучука СКИ-5.

Значения вязкости по Муни определяются концентрацией ДИБАГ в полимеризационной среде (рисунок 10).

Все лабораторные образцы, полученные в диапазоне вязкости по Муни от 70 до 90 ед. характеризуются отсутствием гель-фракции и имеют микроструктуру сходную с промышленным СКИ-5ПМ (таблица 12).

Образцы исследуемого ПИ имеют более высокие показатели пластичности и несколько меньшие значения эластического восстановления по сравнению с СКИ-5ПМ, во всём

диапазоне значений вязкости по Муни. Резиновые смеси, приготовленные по рецепту Б ISO 2303 на основе «фосфатного» ПИ характеризуются одинаковым содержанием саже-каучукового геля с несколько более высоким индексом набухания по сравнению с резиновыми смесями на основе СКИ-5ПМ (таблица 12). Перечисленные особенности позволяют прогнозировать лучшую перерабатываемость каучука по сравнению с СКИ-5ПМ, в том числе улучшение вальцовемости, шприцемости, меньшую усадку резиновых смесей, улучшение диспергируемости технического углерода.

Таблица 12 – Сравнительные характеристики лабораторных образцов ПИ и каучука СКИ-5ПМ

Показатели	№ лабораторного образца				СКИ-5ПМ
	№1	№2	№3	№4	
K, %	93,0	94,0	95,4	95,0	-
Содержание гель-фракции, %	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
$M_n \times 10^{-3}$	380	363	338	319	348
M_w/M_n	3,5	3,2	3,4	3,5	3,7
Содержание <i>cis</i> -1,4-звеньев, %	97,4	97,4	97,7	97,1	97,6
Вязкость по Муни МБ (1+4) 100°C	92,3	82,6	80,6	71,3	78,8
Пластичность по Кареру	0,32	0,36	0,36	0,40	0,28
Эластическое восстановление, мм	1,29	1,06	1,09	0,83	1,48
Свойства резиновых смесей (рецепт Б ISO 2303)					
Содержание саже-каучукового геля, %	37,2	38,4	37,6	36,5	37,1
Индекс набухания	13,0	14,3	13,5	13,1	11,8
Вулканизационные характеристики резиновых смесей (реометр MDR-2000)					
T_{s1} , мин	2,23	2,28	2,82	2,32	2,85
T_{50} , мин	4,08	4,14	4,59	4,26	4,41
T_{90} , мин	6,69	6,86	7,44	6,88	8,17
M_L , дН×м	1,23	1,37	1,40	1,27	1,15
M_H , дН×м	14,00	13,77	13,42	14,18	12,50
$\Delta M = M_H - M_L$, дН×м	12,77	12,4	12,02	12,91	11,35
Прочностные характеристики вулканизатов					
Условное напряжение при растяжении 300%, МПа	11,8	11,9	12,0	11,3	10,13
Условная прочность при разрыве, МПа	26,4	27,9	28,1	27,5	26,4
Относительное удлинение при разрыве, %	510	510	520	520	520
Остаточное удлинение после разрыва, %	24	22	24	28	26
Твёрдость по Шору	59	57	57	58	56
Эластичность по отскоку, %					
23°C	43	48	47	43	44
100°C	51	55	55	53	52
Сопротивление раздиру, кН×м	112	85	77	116	76

Примечания: для СКИ-5ПМ взяты средние значения свойств для 3 серийных образцов; вулканизация при $T=160^{\circ}\text{C}$; T_{s1} – время до начала вулканизации, мин; T_{50} – время для достижения 50% вулканизации, мин; T_{90} – время для достижения 90% вулканизации, мин; M_H и M_L – максимальный и минимальный крутящие моменты, дН×м; ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, дН×м

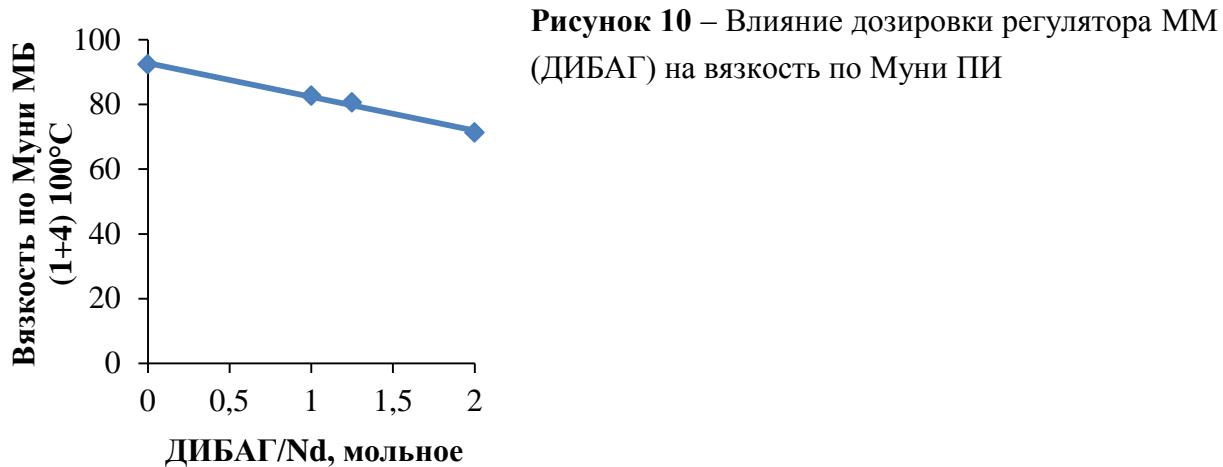


Рисунок 10 – Влияние дозировки регулятора ММ (ДИБАГ) на вязкость по Муни ПИ

Что касается вулканизационных характеристик резиновых смесей, то резиновые смеси на основе исследуемого ПИ вулканизуются быстрее и характеризуются более высоким значением крутящего момента M_H и величины ΔM по сравнению со смесями на основе СКИ-5ПМ, что подтверждается более высокими прочностными характеристиками, такими как условное напряжение при растяжении 300%, условная прочность при разрыве и сопротивление раздиру (таблица 12).

Процесс полимеризации изопрена в присутствии фосфатных катализитических систем на основе смеси солей неодима и гадолиния

Ещё одним этапом работы было исследование возможности использования катализитических систем на основе сырья «смешанного» состава в полимеризации ИЗ.

При разработанных оптимальных условиях для синтеза гомогенной катализитической системы на основе ЭГФН был исследован катализатор, содержащий в качестве комплексообразователя *бис*(2-этилгексил)fosфат гадолиния (ЭГФГ). Оказалось, что этот катализатор значительно уступает по своей активности неодимовым катализаторам аналогичного состава и даёт ПИ с более широким ММР (таблица 13). Однако полимеры, полученные в присутствии катализаторов, содержащих ЭГФГ, характеризуются высокой *cis*-стереорегулярностью и содержат в два раза меньше 3,4-звеньев, чем полимеры, полученные с неодимовыми катализаторами (таблица 13). Поэтому актуальным было исследование возможности замены неодимового компонента катализатора на смесь солей неодима и гадолиния («смешанная» соль).

Таблица 13 – Влияние природы лантаноида в составе катализитической системы на её активность и свойства ПИ

Ме в MeA ₃	K, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>cis</i> -1,4-	3,4-
Nd	80,5	361	3,3	96,8	3,2
Gd	31,0	265	5,5	98,5	1,5

Условия полимеризации: MeA₃+20пп+9ТИБА+2,7ДИБАХ; остальные см. таблицу 1

Примечание: Me – Nd и/или Gd

Синтез «смешанных» солей *bis*(2-этилгексил)fosфатов неодима и гадолиния осуществляли аналогично одностадийному методу получения индивидуальных солей неодима и гадолиния.

Катализитические системы на основе «смешанных» солей являются гомогенными. Катализитический комплекс на основе ЭГФН в два раза активнее катализатора на основе ЭГФГ, а катализаторы на основе «смешанных» солей проявляют активность, равную активности неодимового катализатора, независимо от содержания гадолиния в смешанной соли. Синтезируемые полимеры характеризуются близкими величинами ММ. Значения коэффициента полидисперсности изменяются прямопропорционально содержанию гадолиния в соли. Что касается микроструктуры получаемых ПИ количество 3,4-звеньев снижается с 3,3 до 1,6 по мере увеличения содержания гадолиния в составе катализатора (таблица 14).

Таблица 14 – Влияние содержания Gd в MeA₃ в составе катализитической системы на её активность, ММХ и микроструктуру ПИ

Содержание Gd в MeA ₃ , % мол.	K, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n	Микроструктура ПИ, % зв.	
				<i>цис</i> -1,4-	3,4-
100	38,8	318	4,8	98,4	1,6
75	79,3	348	3,5	97,9	2,1
50	80,4	350	3,5	97,4	2,6
25	79,8	387	3,3	97,0	3,0
0	78,7	357	3,3	96,7	3,3

Условия полимеризации: см. таблицу 13

Таким образом, катализитические системы, синтезированные из «смешанных» солей гадолиния и неодима, проявляют активность равную активности неодимового катализатора, получаемые полимеры по микроструктуре приближаются к «гадолиниевому» ПИ, а по ММХ – к «неодимовому». Наблюдаемые особенности смесевых катализаторов, по-видимому, обусловлены возможностью образования смешанных ассоциатов соединений неодима и гадолиния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны одностадийный способ синтеза *bis*(2-этилгексил)fosфата неодима с использованием 1,2-пропиленгликоля в качестве сольватирующего агента и гомогенная катализитическая система на его основе, характеризующаяся высокой эффективностью при полимеризации изопрена.
2. Изучены кинетические закономерности полимеризации изопрена в присутствии исследуемой катализитической системы и установлены кинетические параметры этих реакций. Определены порядки реакций полимеризации по катализатору и мономеру. Установлена зависимость порядка реакции по катализатору от температуры полимеризации.
3. Разработаны оптимальные условия синтеза катализатора, обеспечивающие его максимальную активность и стереоселективность. В качестве хлорирующего агента может быть рекомендован дигибутилалюминийхлорид, образующийся *in situ* по реакции четырёххлористого углерода с триизобутилалюминием.

4. Резиновые смеси на основе «фосфатного» неодимового полизопрена характеризуются лучшими технологическими показателями по сравнению со смесями на основе промышленного каучука СКИ-5, а вулканизаты равнозначны вулканизатам СКИ-5 или превосходят последние по основным физико-механическим характеристикам.
5. Каталитические системы на основе смесей *bis*(2-этилгексил)fosфатов неодима и гадолиния по активности в полимеризации изопрена сопоставимы с неодимовым катализатором, а полизопрены, синтезируемые с применением этих систем, по микроструктуре приближаются к «гадолиниевому» полизопрену.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Дьячкова, Е.С. (Новикова, Е.С.) Синтез полизопрена с использованием катализаторов на основе *bis*(2-этилгексил)fosфатов неодима / Е.С. Дьячкова (Е.С. Новикова), С.В. Бубнова, В.С. Бодрова, Е.И. Левковская, Б.Т. Дроздов, И.М. Цыпкина, В.А. Васильев // Каучук и Резина 2013: традиции и новации: тезисы III Всероссийской конф. (24-25 апр. 2013 г., г. Москва). – Москва, 2013.
2. Бубнова, С.В. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилfosфата неодима / С.В. Бубнова, В.С. Бодрова, Е.С. Дьячкова (Е.С. Новикова), Б.Т. Дроздов, В.А. Васильев // Каучук и резина. – 2014. - №1. – С. 8 – 11.
3. Дьячкова, Е.С. (Новикова, Е.С.) Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе *bis*(2-этилгексил)fosфата неодима / Е.С. Дьячкова (Е.С. Новикова), В.С. Бодрова, И.М. Цыпкина, В.А. Васильев // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тезисы XIX международной науч.-практ. конф. (26-30 мая 2014 г., г. Москва). – Москва, 2014. – С. 49.
4. Новикова, Е.С. Кинетические закономерности полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе *bis*(2-этилгексил)fosфата неодима / Е.С. Новикова, В.С. Бодрова, В.А. Васильев // Молодой учёный. – 2014. – №14.1 (73.1). – С. 27 – 33.
5. Новикова, Е.С. Синтез стереорегулярного *cis*-полизопрена: влияние природы хлорирующего соединения и условий стадии хлорирования в процессе синтеза катализатора на основе *bis*(2-этилгексил)fosфата неодима на его активность и свойства полимера / Е.С. Новикова, В.С. Бодрова, Б.Т. Дроздов, В.А. Васильев // Молодой учёный – 2015. – №13.2 (93.2). – С. 61 – 67.
6. Новикова, Е.С. Влияние условий хлорирования в синтезе катализатора на основе *bis*(2-этилгексил)fosфата неодима на его активность и свойства *cis*-1,4-полизопрена / Е.С. Новикова, В.С. Бодрова, В.А. Васильев, Б.Т. Дроздов // Каучук и резина – 2016. – №2. – С. 4 – 7.
7. Новикова, Е.С. Сополимеры бутадиена с изопреном, полученные на модифицированных неодимовых катализаторах / Е.С. Новикова, В.С. Бодрова, Е.И. Левковская, Г.Г. Чернявский, Е.Е. Сендерская, И.М. Цыпкина, В.А. Васильев, Н.П. Борейко // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тезисы XXII международной науч.-практ. конф. (29 мая – 2 июня 2017 г., г. Москва). – Москва, 2017. – С. 53 – 54.

8. Пат. №2660414 Российская Федерация, МПК C 08 F 4/54. Способ получения катализатора полимеризации изопрена / Новикова Е.С., Бодрова В.С., Левковская Е.И., Сендерская Е.Е., Чернявский Г.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИСК». – №2017118681; заявл. 29.05.2017; опубл. 06.07.2017, Бюл. №19. – 7 с.:ил.
9. Новикова, Е.С. Исследование возможности замены неодимового компонента катализатора полимеризации изопрена на более дешевые соединения редкоземельных металлов / Е.С. Новикова, Е.И. Левковская, Г.Г. Чернявский, Е.Е. Сендерская // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: тезисы XXIII международной науч.-практ. конф. (29 мая – 2 июня 2018 г., г. Москва). – Москва, 2018. – С. 37 – 39.