

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Стяжкин Даниил Витальевич

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА НА ИОННО-КООРДИНАЦИОННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СОЛЬВАТОВ ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Направленность – Высокомолекулярные соединения

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2024

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Колесов Сергей Викторович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полимерной химии Уфимского Института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Рецензенты:

Ахметханов Ринат Маснавич

доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии ИХЗЧС Уфимского университета науки и технологий

Янгиров Тагир Айратович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерной химии УФИХ УФИЦ РАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полимеризация 1,3-диенов в присутствии лантанидных каталитических систем типа Циглера-Натта является перспективным направлением в области химии высокомолекулярных соединений. Полидиены, полученные в присутствии подобных катализаторов, характеризуются отличными физико-химическими, молекулярно-массовыми характеристиками и крайне высокой однородностью микроструктуры, а сами катализаторы – высокой активностью. Однако зачастую скомбинировать все перечисленные свойства в одной системе «катализатор-мономер» затруднительно, поскольку на активность катализаторов и полимеризационную способность мономеров оказывает влияние достаточное большое количество различных факторов. При рассмотрении промышленных лантанидных каталитических систем заметно, что стереорегулярность полиизопренов, полученных на их основе, не превышает 97–98%. При этом мировой тренд в стереорегулярной полимеризации диенов направлен на получение полиизопренов, максимально близких по составу к натуральному каучуку. Из литературных данных видно, что уже существуют катализаторы, в присутствии которых возможно получение полидиенов, содержащих до 99.99% 1,4-*цис*-звеньев, однако такие системы имеют достаточно сложное строение, а их синтез включает множество стадий, что может являться серьезным препятствием на пути внедрения подобных систем в промышленное производство полидиенов и материалов на их основе. Перспективными катализаторами в развитии направления можно считать катализаторы на основе соединений гадолиния, в частности, на основе спиртовых сольватов галогенидов гадолиния, поскольку они обеспечивают наивысший уровень стереорегулярности полиизопрена при сохранении приемлемого уровня активности, однако, как отмечено в литературе, подобные системы могут характеризоваться более низкой активностью в полимеризации диенов в сравнении с промышленно используемыми неодимовыми катализаторами схожего состава. Установление причин низкой активности гадолиниевых катализаторов на основе спиртовых сольватов хлорида гадолиния, а также установление основных зависимостей полимеризации изопрена в присутствии этих систем актуально в плане разработки эффективного катализатора получения высоко стереорегулярного полиизопрена и, потенциально, промышленно значимых полимерных материалов, обладающих уникальным набором свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № 1021062311391-0-1.4.4 и FJWU-2020-0027 и Российского Научного Фонда (грант № 23-13-20024 «Исследование свойств новых виниловых и диеновых полимеров, перспективных для освоения в промышленных технологиях синтеза полимеров»).

Степень разработанности темы исследования. Ионно-координационная полимеризация 1,3-диенов в присутствии лантанидных катализаторов, ее особенности и закономерности широко изучаются множеством исследовательских групп (акад. Монаков Ю.Б) и лабораторий на протяжении многих лет. В последние 10-15 лет активно изучаются и внедряются катализаторы на основе спиртовых сольватных комплексов галогенидов лантаноидов (Захаров В.П., Насыров И.Ш., Левковская Е.И.); данные системы всегда содержат модификаторы активности, такие как пиперилен, резко увеличивающие активность катализаторов. В последние годы заметен возрастающий интерес к применению гадолиниевых катализаторов в промышленности, что отражено, например, в работах Мустафиной С.А.

При этом в литературе нет описания причин (в том числе кинетических) низкой активности лантанидных беспипериленовых систем; а описанию полицентровости и закономерностей полимеризации 1,3-диенов в присутствии гадолиниевых катализаторов посвящено достаточно малое количество работ.

Возможность получения крайне высоко стереорегулярных полидиенов продемонстрирована в рядах работ (Kaïta и др.), где исследованы лантанидоценовые катализаторы сложного строения.

Цель работы. Установление физико-химических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times n$ ИПС–ТИБА.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- ❖ Определить стереоизмерный состава полиизопренов, полученных в присутствии гадолиниевого катализатора, а также факторы, влияющие на него;
- ❖ Установить взаимосвязь дисперсных характеристик сольватных комплексов $GdCl_3 \times n$ ИПС с активностью катализаторов на их основе в полимеризации изопрена;

❖ Установить кинетические причины низкой активности гадолиниевых каталитических систем в полимеризации изопрена;

❖ Описать кинетическую неоднородность полиизопренов, полученных в присутствии гадолиниевого катализатора.

Научная новизна работы. Установлено, что причиной низкой активности каталитических систем на основе сольватных комплексов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена является низкая скорость инициирования (внедрения первой молекулы мономера) полимеризации. Показано, что гадолиниевый катализатор состава $GdCl_3 \times nИПС$ –ТИБА характеризуется наличием четырех типов активных центров полимеризации. Проведено моделирование полимеризации изопрена с учетом ее кинетической неоднородности с определением кинетических параметров полимеризации на каждом типе активных центров полицентровых гадолиниевых каталитических систем на основе сольватов хлорида гадолиния, получаемых разными способами. В научной литературе таких исследований не имеется.

Предложена новая методика получения наноразмерной суспензии хлорида гадолиния. Сольватный комплекс $GdCl_3 \times nИПС$, полученный на его основе, характеризуется исключительной однородностью состава и может вовлекаться в процесс приготовления катализатора уже через час сольватации.

Выяснено, что достоверные результаты определения стереоизомерного состава достигаются только после полного удаления следов Gd^{3+} из полимера. В этой связи предложен способ подготовки образцов полиизопрена для анализа методом ЯМР.

Объекты, методология и методы исследования. В качестве катализатора ионно-координационной полимеризации изопрена выбран гадолиниевый катализатор состава $GdCl_3 \times nИПС$ –ТИБА.

Все реагенты и растворители для проведения полимеризации, сольватации и физико-химических методов исследования очищались и проходили подготовку согласно стандартным процедурам, принятым в органической химии.

Для решения поставленных в работе задач использовались стандартные физико-химические методы исследования. Микроструктура полиизопренов определена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики определены методом гелепроникающей хроматографии, размеры частиц сольватных комплексов определены методом лазерного светорассеяния.

Моделирование полимеризации изопрена осуществлялось численными методами по алгоритмам, описанным в работах Янборисова В.М.

Теоретическая и практическая значимость работы. Описанная в работе методика получения наноразмерного хлорида гадолиния позволяет получать эффективный высоко стереорегулирующий катализатор за более короткое время. Совершенствование методики подготовки образцов полиизопрена для анализа методом ЯМР позволяет точно оценивать микроструктуру полиизопрена. Представленная работа вносит вклад в развитие аспектов ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов на лантанидных катализаторах, поскольку описание кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times nИПС$ –ТИБА, его полицентровости и взаимосвязи химико-дисперсных характеристик сольвата $GdCl_3 \times nИПС$ с активностью катализатора позволяют более глубоко понимать кинетические и физические процессы, протекающие при синтезе сольватов и в полимеризационной смеси и, соответственно, открывает возможность направленного воздействия на процесс на всех стадиях, и получения полиизопренов, еще более близких по составу к натуральному каучуку.

Положения, выносимые на защиту.

1. Роль физико-химических характеристик сольватных комплексов $GdCl_3 \times nИПС$ в активности и кинетических параметрах процесса полимеризации изопрена и анализ процессов приготовления каталитических систем.

2. Выбор кинетической модели полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \times nИПС$ –ТИБА, позволяющей адекватно описать брутто-кинетические закономерности процесса полимеризации и динамику формирования молекулярных характеристик полиизопрена.

3. Данные о полицентровости каталитической системы, включающие число типов активных центров, парциальные концентрации предреакционных центров и кинетику их перехода в активные центры полимеризации, кинетических параметров полимеризации на каждом типе активных центров и молекулярные характеристики формирующихся на них фракций полимера.

4. Анализ стереорегулярности полиизопренов по разработанной надежной методике ЯМР спектрального определения, в зависимости от параметров каталитических систем на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния и условий полимеризации изопрена.

Степень достоверности работы основана на воспроизводимости значительного объема экспериментальных данных, полученных, в том числе, с использованием современного оборудования ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН, стандартных методов физико-химического анализа и методов математического аппарата. Полученные результаты не противоречат основным закономерностям химии высокомолекулярных соединений. Результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus и апробированы на конференциях со статусом «Международная» и «Всероссийская».

Апробация результатов и публикации. По материалам научного исследования опубликовано 14 трудов, а именно, 5 статей, в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 2 статьи в изданиях, входящих в РИНЦ, тезисы 7 докладов на Международных (.XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024”, (Санкт-Петербург, 2024) и Всероссийских (Актуальные вопросы современного материаловедения. VIII Международная молодежная научно-практическая конференция. (Уфа, 2021), II и III Всероссийских молодежных конференциях «Вершины науки - покорять молодым» (Уфа, 2021 и 2023)), также материал исследования доложен на конкурсах на лучшие научно-исследовательские работы Уфимского института Химии УФИЦ РАН в 2020, 2021, 2022 (I место в секции «Химия ВМС) гг.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в написании всех разделов работы, в подробном изучении и обобщении литературных данных, участии в выборе темы, постановке цели, задач, планировании и непосредственном проведении экспериментальных и расчетных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей и апробации работы.

Объем и структура диссертации. Научно-квалификационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста и содержит 32 рисунка, 10 схем, 11 таблиц. Структура диссертации включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты и их обсуждение (глава 3), выводы, список сокращений и список цитируемой литературы, который содержит 208 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Колесову С.В. за неоценимую помощь и поддержку на протяжении всего процесса выполнения работы, д.х.н. Мингалееву В.З. за помощь в обсуждении результатов, инж. Плотниковой Н.В. за помощь в проведении экспериментов, д.х.н., проф. Янборисову В.М. за предоставление возможности использования разработанных им программных продуктов и участие в кинетическом моделировании, к.х.н. Лобову А.Н. за регистрацию и помощь в подробнейшем разборе спектров ЯМР, к.х.н. Шишлову Н.М. за помощь в интерпретации спектров ИК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава (литературный обзор) посвящена изучению современного состояния исследований в области высоко стереоспецифичных катализаторов Циглера-Натта полимеризации 1,3-диенов 10

Во второй главе представлена экспериментальная часть работы, используемые методы синтеза сольватных комплексов, катализаторов и полимеризации, методы расчета стереорегулярности полимеров, методы математического моделирования для описания кинетических закономерностей полимеризации изопрена под влиянием гадолиниевого катализатора.

В третьей главе представлены результаты выполненного исследования, произведена оценка стереорегулярности полиизопрена, полученного в присутствии гадолиниевых каталитических систем, показаны способы получения суспензий сольвата хлорида гадолиния и дисперсные характеристики гадолиниевых каталитических системы, обсуждены кинетические закономерности полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых каталитических систем и

моделирование кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times n$ ИПС-ТИБА и ММР полиизопрена.

Обсуждение результатов

Особенности свойств натурального каучука, прежде всего, обусловлены его строением, т.е. исключительно высоким (до 100%) содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Преимуществом синтетического полиизопрена является предсказуемость его свойств и более легкая модифицируемость по сравнению с натуральным каучуком, включая возможность регулирования вида ММР, и, соответственно, возможность получения полимеров с заданными свойствами. При этом эффективный и технологичный метод получения синтетического каучука, приближающегося по содержанию 1,4-*цис*-звеньев в основной цепи к 100%, не разработан до сих пор. Возможным решением могут оказаться катализаторы на основе соединений гадолиния, получаемые по технологии неодимовых катализаторов.

1. Оценка стереорегулярности полиизопрена, полученного в присутствии гадолиниевых каталитических систем

В литературном обзоре отмечены работы, в которых описаны полиизопрены, содержащие до 99.99% 1,4-*цис*-звеньев, полученные в присутствии некоторых лантанидных катализаторов, при этом, полидиены, полученные в присутствии гадолиниевых катализаторов, характеризуются высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев (99.9% и выше). При этом важно знать количество и структуру «оставшихся» звеньев, т.е. полный стереоизомерный состав каучука, поскольку различные изомерные структуры оказывают прямое влияние на свойства конечных продуктов, их технологичность и качество материалов на их основе, в связи с этим, приобретают особое значение надежность и достоверность результатов спектральных анализов стереоизомерного состава каучуков. В спектре ПИ, полученного на гадолиниевом катализаторе состава $GdCl_3 \cdot n$ (ИПС)-ТИБА, сигнал 1,4-*цис*-звеньев значительно уширен и полностью перекрывает область проявления сигнала 3,4-звеньев (рис. 1б), что вероятно связано с наличием следовых количеств соединений гадолиния, который в растворе ведет себя как релаксант. В то же время в спектре ПИ, полученного на неодимовом катализаторе аналогичного состава, четко прописывается сигнал метиновой группы 1,4-*цис*-звеньев и сигналы протонов терминальной двойной связи 3,4-звеньев δ_H 4.79 и 4.86 м.д., позволяющие провести с необходимой точностью количественную оценку содержания этих звеньев в полимере (рис. 1а).

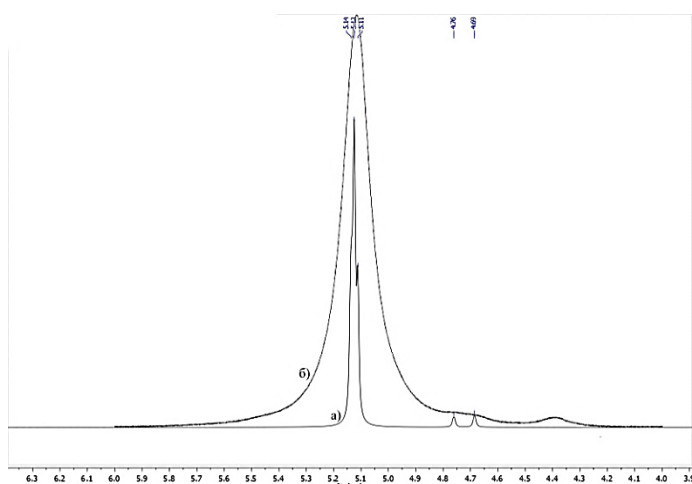


Рисунок 1. 1H ЯМР-спектр полиизопрена, полученного в присутствии катализатора состава $NdCl_3 \cdot n$ (ИПС)- $Al(i-Bu)_3$ (а); $GdCl_3 \cdot n$ (ИПС)- $Al(i-Bu)_3$ (б).

Подобные особенности «гадолиниевое» ПИ не позволяют не только спектроскопически точно определить стереоизомерный состав макромолекул «гадолиниевое» ПИ, но и вообще обнаружить на качественном уровне наличие 3,4-звеньев.

Соединения Gd^{3+} используются как компоненты контрастных агентов в магнитно-резонансной визуализации. Катион Gd^{3+} имеет высокий спин ($7/2$) и большое количество неспаренных электронов, находящихся на внешней оболочке ($4f^7$), что делает его превосходным релаксантом, а не сдвигающим агентом. Наличие неспаренных электронов в Gd^{3+} уменьшает времена релаксации $T1$ и $T2$ для всех ядер соединений в образце из-за дипольных взаимодействий между ядерными и электронными спинами. Другой особенностью Gd^{3+} является длительное время электронной релаксации, что приводит к высокой эффективности Gd^{3+} как релаксирующего агента даже при низких концентрациях. В присутствии Gd^{3+} при концентрациях до 0.25 мМ значения $T1$ могут снижаться от 2 до 10 раз в зависимости от концентрации Gd^{3+} , что позволяет уменьшить релаксационную задержку между импульсами и кратно увеличить количество проходов. Аналогичное снижение наблюдается и для $T2$, но оно более выражено при

концентрациях порядка 0.5 мМ и выше. Соответственно, сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C в присутствии Gd^{3+} будут уширяться и с увеличением концентрации Gd^{3+} до 1 мМ большинство резонансов будут представлены широкими сигналами. Таким образом, вероятной причиной плохого разрешения сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C спектров «гадолиниевого» ПИ может быть наличие следов катализатора в полимере. Следовые количества Gd в полимере могут остаться вследствие плохой растворимости GdCl_3 в низших спиртах, используемых для выделения полимера из реакционной массы и его очистки переосаждением. В то же время, в подкисленном метаноле GdCl_3 , взятый в количестве, эквивалентном его содержанию в каталитической системе, полностью растворяется. Переосаждение ПИ подкисленным метанолом, содержащим 0.1% ионол и 0.1% HCl , приводит к значительному улучшению качества образца, соответственно наблюдается улучшение качества спектров. Спектры с явным разделением полос поглощения удается получать при использовании образцов ПИ, подвергнутых трехкратному переосаждению подкисленным метанолом. Так, в спектрах сравнения ЯМР ^1H (рис. 2) видно, что для образца, отмытого от остатков каталитической системы, разрешение сигналов позволяет произвести точную оценку интегральных интенсивностей.

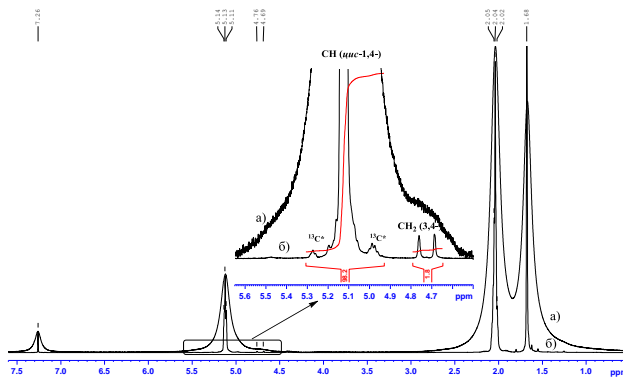


Рисунок 2. Сравнение спектров ЯМР ^1H растворов ПИ в CDCl_3 , полученном в присутствии гадолиниевого катализатора, после переосаждения образца полимера метиловым спиртом (а); после трехкратного переосаждения раствором MeOH - 0.1 % ионол - 0.1% HCl (б).

установлена с помощью ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров с использованием двумерных корреляционных методик $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC-edited, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC и $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY-DQF. DEPT-редактирование спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ позволило провести первичное отнесение сигналов к CH_3 , CH_2 , CH и четвертичным группам. Положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C были локализованы на основании корреляционных кросс-пиков в мультиплетно-редактированном варианте спектра HSQC (рис. 3) и подтверждено в HMBC спектре.

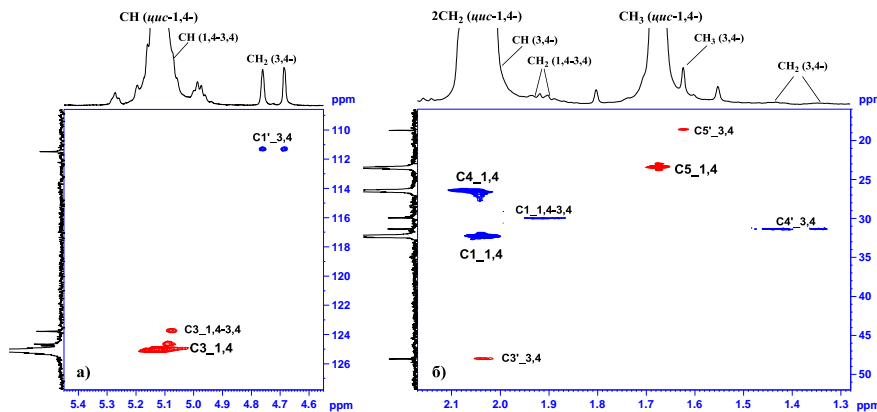


Рисунок 3. Спектр $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC-edited образца ПИ в CDCl_3 : слабополярная (а) и сильнополярная (б) области.

По результатам анализа двумерных гетероядерных корреляционных спектров (схема 1) было установлено, что для 3,4-звена сигналы терминальной двойной связи наблюдаются при δ_{C} 111.47 м.д. и δ_{H} 4.69, 4.79 м.д. Так в спектре $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC для метиленовых протонов двойной связи наблюдаются кросс-пики с сигналами при δ_{C} 47.98 м.д. ($\text{C}3'$) и δ_{C} 18.67 м.д. ($\text{C}5'$). Положение углеродного сигнала $\text{C}1'$ подтверждается HMBC взаимодействием с протонами метильной группы 3,4-звена (δ_{H} 1.62 м.д.), а в спектре NOESY наблюдается их взаимодействие с одним из протонов двойной связи (1.62 / 4.76 м.д.). В спектре HMBC также наблюдаются кросс-пики метильных протонов с четвертичным (δ_{C} 147.52 м.д.) и узловым метиновым (δ_{C} 47.98 м.д.) углеродами 3,4-звена. В спектре $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY-DQF для метинового протона при δ_{H} 1.99 м.д. присутствуют кросс-пики с протонами метиленовой группы $\text{C}4'$ (δ_{H} 1.35 и 1.45 м.д.), а также с метиленовыми протонами при δ_{H} 1.89 и 1.93 м.д., что указывает на стыковочное положение с 1,4-*цис*-фрагментом. Для стыковочного метиленового углерода $\text{C}1$

при δ_C 29.91 м.д. наблюдается HMBC взаимодействие с сигналом метильной группы при δ_H 1.66 м.д., что указывает на присоединение 3,4-звена к 1,4-*цис*-звену по типу «голова-хвост».

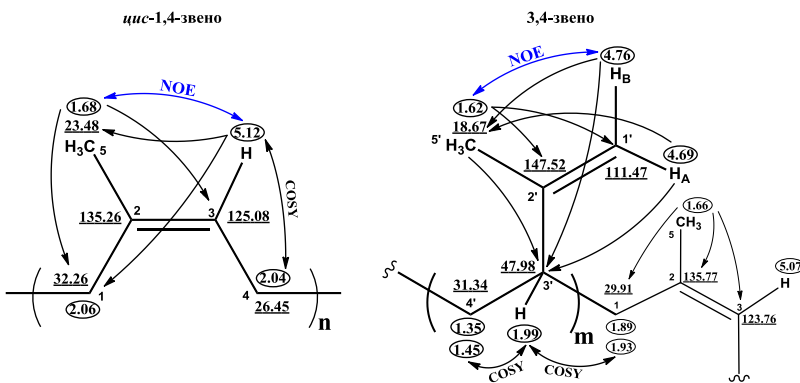


Схема 1. Отнесения сигналов ЯМР 1H , ^{13}C и значимые HMBC, COSY и NOESY взаимодействия для образца ПИ, полученного под действием гадолиниевого катализатора, в растворе $CDCl_3$.

Оценка содержания 3,4-звеньев в гадолиевом полиизопрене (рис. 4) только по данным стандартного спектра

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, строго говоря, невозможна, поскольку для длительной (24К проходов) регистрации спектра использовалась импульсная последовательность с широкополосной развязкой, 30° -градусным возбуждающим импульсом, переносом протонной намагниченности (эффект Оверхаузера) и релаксационной задержкой 2 с. Однако в спектре $^{13}C\{^1H\}$ резонансы 3,4-звеньев и стыковочных 1,4-*цис*-звеньев на качественном уровне представлены отдельными сигналами, интенсивности которых близки, что вероятно связано с влиянием следовых количеств соединений Gd^{3+} . Из литературных данных известно, что стереорегулярность полиизопренов, в целом, слабо зависит от таких параметров как концентрация катализатора, мольное соотношения алюминийорганическое соединение/лантаноид, степень вхождения спирта.

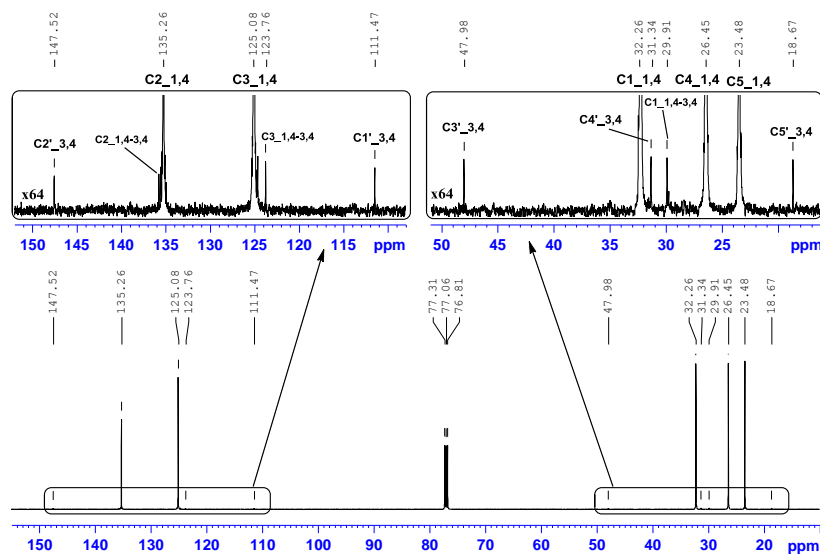


Рисунок 4. Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ раствора ПИ в $CDCl_3$ (125 МГц), полученного в присутствии гадолиниевого катализатора.

Не наблюдается какой-либо существенной зависимости количества 1,4-*цис*-звеньев от вышеописанных параметров (табл. 1). ИК-спектр ПИ (рис. 5), полученного на гадолиевом катализаторе, практически соответствует литературным ИК-спектрам натурального

каучука из гевеи и синтетических ПИ, полученных на неодимовых катализаторах. Отнесение большинства полос поглощения ИК-спектра ПИ проведено в работах. В ИК-спектре полиизопрена к неплоскостным изгибным колебаниям атомов водорода в 3,4-звеньях ($\delta(C=CH_2(3,4))_{непл}$) относят ПП при 889 см^{-1} , а к аналогичным колебаниям атомов водорода в 1,4-*цис*-звеньях ($\delta(CN=CH(1,4-цис))_{непл}$) - ПП при 836 см^{-1} . При определении пиковой интенсивности полос поглощения возникает вопрос о выборе базовой линии для ее отсчета. При количественной обработке двух соседних ПП ИК-спектра существует два способа построения базовой линии (рис. 3.1.6) для пары интересующих нас соседних ПП при 889 и 836 см^{-1} . В первом способе базовые линии построены отдельно для каждой из ПП: АВ для ПП при 889 и ВС для ПП при 836 см^{-1} . Здесь интенсивность ПП при 889 см^{-1} равна длине отрезка DE (DF вертикаль из максимума ПП при 889 см^{-1}), интенсивность ПП при 836 см^{-1} равна длине отрезка KL, (KM вертикаль из максимума ПП при 836 см^{-1}). Во втором способе проводится общая базовая линия для двух полос - AC. И здесь интенсивность ПП при 889 см^{-1} равна длине отрезка DF, а интенсивность ПП при 836 см^{-1} равна длине отрезка KM. Имеем следующие численные значения интенсивностей $A_{889}(1) = DE = 0.033$; $A_{836}(1) = KL = 0.147$; $A_{889}(2) = DF = 0.045$; $A_{836}(2) = KM = 0.161$.

Таблица 1. Содержание 1,4-*цис* звеньев в образцах полиизопрена по данным методов ЯМР и ИК в зависимости от характеристик каталитической системы на основе сольватного комплекса $GdCl_{3,n}(ИПС)$.

М	n	C_k , моль/л	К, % (ЯМР)	К, % (ИК)
12	0.9	10^{-2}	98.9	98.2
	1.86	5×10^{-3}	99.1	99.3
	2.1	5×10^{-3}	99.1	98.9
20	2.1	10^{-2}	98.9	98.5
		5×10^{-3}	99.0	97.9
		10^{-3}	99.2	99.4
50	1.64	10^{-2}	98.8	98.8
		5×10^{-3}	99.0	98.2
		10^{-3}	99.0	97.6
Среднее значение К			99.0	98.5

Примечание: М – мольное соотношение Al/Gd; n – количество вошедшего спирта в сольватный комплекс $GdCl_{3,n}(ИПС)$; C_k – концентрация катализатора, К – содержание 1,4-*цис* звеньев в полиизопрене.

Содержание 1,4-звеньев (1) = 98.2%; содержание 3,4-звеньев (1) = 1.8%; содержание 1,4-звеньев(2) = 97.4%; содержание 3,4-звеньев (2) = 2.6%. Методом ЯМР для данного образца ПИ получено содержание 1,4-звеньев 99.1% и содержание 3,4-звеньев 0.9%. Как видно, первый способ обработки ИК

спектра дает результат по содержанию 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев более близкий к данным по ЯМР. Обработка спектра на рис. 6 выполнена в пакете программ OriginPro7.0.

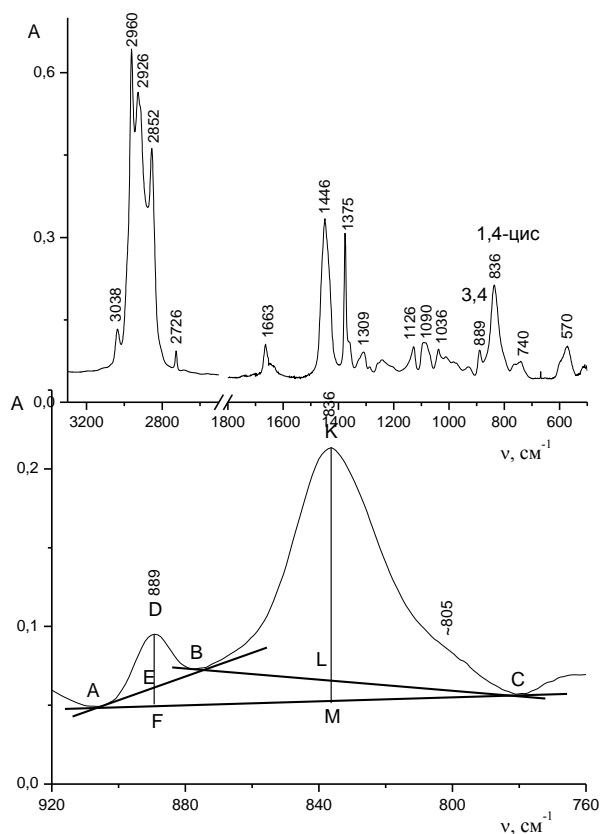


Рисунок 5. ИК-спектр пленки полиизопрена, синтезированного на гадолиниевом катализаторе.

Аналогичный способу 1 алгоритм определения интенсивностей ПП для табличного ИК-спектра применяется в программном пакете обработки спектров IR Solution прибора IR Prestige-21. Таким образом, для оценки содержания 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев в ПИ можно использовать скорректированные интенсивности ПП при 889 и 836 cm^{-1} . Для обсуждаемого образца ПИ $A_{889} = 0.032$ и $A_{836} = 0.147$ практически совпадают с выше определенными $A_{889}(1)$ и $A_{836}(1)$.

Рисунок 6. Анализ интенсивности ПП при 889 и 836 cm^{-1} ИК-спектра пленки полиизопрена с рис. 5 в зависимости от способа проведения базовых линий.

Таким образом, надежное определение содержания стереоизомерного состава ПИ, получаемого на гадолиниевых катализаторах циглеровского типа, возможно только при

тщательном удалении следов каталитической системы, поскольку соединения гадолиния являются сильными «релаксантами» в процессах магнитно-резонансной визуализации. С этой целью предлагается способ многократного переосаждения образцов полимера из раствора подкисленным метанолом. Использование метода ИК-Фурье спектроскопии для количественного определения 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев ПИ не требует столь тщательной подготовки образцов, однако выбор способа построения базовой линии при определении пиковой интенсивности ПП напрямую влияет на точность определения стереорегулярности полиизопрена. При этом построение отдельной базовой линии для каждой из полос поглощения обеспечивает получение более надежных результатов. Также показано, что стереорегулярность «гадолиниевого» полиизопрена мало

зависит от условий синтеза, таких как: мольное соотношение Al/Gd, степень вхождения ИПС в сольватный комплекс $GdCl_3 \cdot n(\text{ИПС})$, концентрация катализатора.

2. Способы получения суспензий сольвата хлорида гадолиния и дисперсные характеристики гадолиниевых каталитических систем

Активность лантанидных катализаторов типа $MnHg_3 \cdot nL - AlR_3$ определяется несколькими факторами: природа лантаноида, природа алюминийорганической компоненты AlR_3 , природа самого диена, тип лиганда L, степень вхождения электронодонорного органического лиганда L в сольватный комплекс $MnHg_3 \cdot nL$, а также размер частиц катализатора. Добавка в катализатор электронодонорного лиганда способствует увеличению степени ковалентности связи лантанид-галоген и способствует алкилированию соли лантаноида алюминийорганическим соединением, способствуя образованию активных в полимеризации связей лантанид-углерод, тогда как приготовление таких же комплексов в отсутствие электронодонора приводит к получению заметно менее активных каталитических систем. Повышение степени вхождения лиганда L в комплекс способствует повышению активности катализатора. При этом значимой характеристикой хлорида гадолиния, оказывающей непосредственное влияние на степень сольватации, и соответственно на активность катализатора является степень обезвоживания исходного кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$.

При осушке кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в условиях, выработанных для хлорида неодима, а именно при сушке на вакуумно-ротационном испарителе при $T = 120^\circ C$, при остаточном давлении $P = 10-15$ мм.рт.ст. в течение 8 часов получается гидрат состава $GdCl_3 \cdot 1.40H_2O$. Дополнительная осушка в тех же условиях при остаточном давлении до 3 мм.рт.ст. в течение 1-2 дней приводит к гидратам $GdCl_3 \cdot (1.22-1.27)H_2O$. В случае осушки $GdCl_3$, полученного методом замены растворителя (как описано в 2.2.2), промытые гексаном частицы кристаллогидрата, минуя стадию осушки на вакуумно-ротационном испарителе, отправляются на осушку при остаточном давлении до 3 мм.рт.ст. в течение 2 дней. Это позволяет получить гидрат состава $GdCl_3 \cdot 1.20H_2O$. В условиях взаимодействия изопропанола с суспензией хлорида гадолиния $GdCl_3 \cdot 1.22H_2O$ в жидком парафине, аналогичных получению изопропанольного сольвата хлорида неодима (механическое перемешивание в течение 24 часов, дальнейшее увеличение времени к изменению состава сольвата не приводит), достигается состав $GdCl_3 \cdot 2.10\text{ИПС}$ (рис. 7), тогда как вовлечение в сольватацию $GdCl_3 \cdot 1.27H_2O$ приводит к получению сольватного комплекса состава $GdCl_3 \cdot 1.64\text{ИПС}$, а $GdCl_3 \cdot 1.40H_2O$ – к $GdCl_3 \cdot 0.9\text{ИПС}$. Другие способы получения (гидродинамическое воздействие в ТТР, УЗ-облучение) сольватов проводили, используя $GdCl_3 \cdot 1.22H_2O$ и хлорид гадолиния, полученный методом замены растворителя – $GdCl_3 \cdot 1.20H_2O$.

Повысить степень вхождения до $n = 2.45$ удалось путем гидродинамического воздействия на реакционную массу при получении сольвата. Однократное гидродинамическое воздействие в ТТР на реакционную массу сразу после начала сольватации приводит к тому, что суспензия разделяется на две части: пастообразный верхний слой состава $GdCl_3 \cdot 2.30\text{ИПС}$ и нижний слой, не обладающий каталитической активностью в полимеризации изопрена, в котором находятся несольватированные частицы хлорида гадолиния. При дальнейшем механическом перемешивании оба слоя не смешиваются. В случае, когда гидродинамическое воздействие осуществляется спустя 4 и 8 ч после начала сольватации при механическом перемешивании, удается получить сольват с $n = 2.50$. Примечательно, что вне зависимости от состава исходного кристаллогидрата ($y = 1.22; 1.27$), через 24 ч сольватации образуется сольватный комплекс одного и того же состава ($GdCl_3 \cdot 2.50\text{ИПС}$), также не наблюдается разделения суспензии на части как при однократном гидродинамическом воздействии в ТТР.

Двукратное гидродинамическое воздействие в ТТР сразу после начала сольватации также позволяет избежать разделения суспензии на части; сольват полученный подобным методом характеризуется степенью вхождения спирта $n = 2.45$.

При сольватации в условиях постоянного в течение времени сольватации УЗ-воздействия также удается достичь степени вхождения спирта в комплекс до $n = 2.50$. Дополнительное гидродинамическое воздействие в ТТР на сольват после 24 УЗ-облучения не приводит к увеличению степени вхождения спирта в сольватный комплекс. Вовлечение в сольватацию с изопропанолом хлорида гадолиния (механическое перемешивание сольвата), полученного по методике замены растворителя, позволяет получить сольватный комплекс состава $GdCl_3 \cdot 2.6\text{ИПС}$,

при этом, подобное значение степени вхождения достигается всего лишь за час, тогда как для остальных случаев требуется до 24 ч.

Изменение размеров частиц сольватного комплекса и катализатора оказывает значительное влияние на активность катализатора, при этом размер частиц сольватов зависит не только от способа диспергирования, но также и от времени, требуемого для дробления всех частиц сольвата. Как правило, размер частиц сольватного комплекса $GdCl_3 \cdot nИПС$ уменьшается в течение некоторого времени диспергирующего воздействия и достигает некоторого постоянного значения. Использование хлорида гадолиния, полученного методом замены растворителя, в образовании сольватного комплекса с изопропиловым спиртом позволяет получить однородный комплекс с одним видом частиц, характеризующимся размером частиц 0.071 мкм уже за 1 час сольватации (рис. 8), тогда как для других способов получения сольватных комплексов требуется не менее 8 ч сольватации.

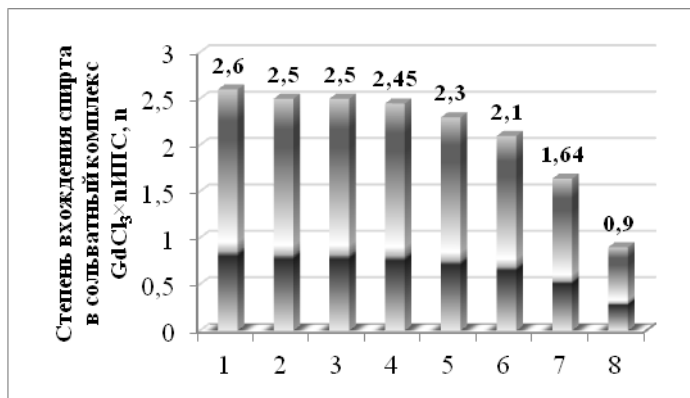


Рис. 7. Диаграмма вхождения изопропанола в сольватный комплекс с $GdCl_3$ за 24 ч сольватации в зависимости от способа получения сольватного комплекса $GdCl_3 \cdot nИПС$ или $GdCl_3$. В подписях – степень вхождения ИПС в сольватный комплекс $GdCl_3 \cdot nИПС$; на оси абсцисс – способ получения $GdCl_3 \cdot nИПС$: 1 – в сольвате использован $GdCl_3$, полученный методом замены растворителя, который затем подверглся сольватации при механическом перемешивании в

течение 1 часа; 2 – воздействие в ТТР через 4-8 ч после начала сольватации, 3 – УЗ-облучение сольвата в течение 8 часов; 4 – двукратное воздействие в ТТР сразу после начала сольватации, 5 – однократное воздействие в ТТР сразу после начала сольватации, 6, 7, 8 – механическое перемешивание (6 - содержание остаточной воды в кристаллогидрате $GdCl_3 \cdot xH_2O$, $x = 1.22$, 7 – 1.27, 8 – 1.4).

Традиционным для лантанидных катализаторов способом сольватации является механическое перемешивание реакционной массы при получении сольвата. Как уже отмечалось в литературном обзоре, использование УЗ-облучения также является одним из известных способов интенсификации различных химических процессов. При этом УЗ-облучение при воздействии на каталитические системы также интенсифицирует диспергирование частиц катализатора. Сольватация в условиях механического перемешивания в течение 24 приводит к получению

однородного по физическому состоянию комплекса со средним модалным размером частиц сольвата 0.112 мкм.

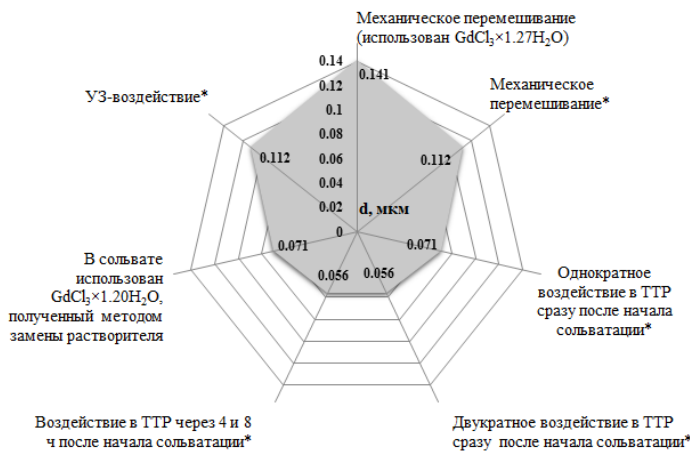


Рис. 8. Диаграмма распределения частиц сольвата $GdCl_3 \cdot nИПС$ по размерам за 24 сольватации, мкм. В подписях – метод получения сольватного комплекса $GdCl_3 \cdot nИПС$ или $GdCl_3$. Указаны наименьшие модалные размеры частиц для каждого метода. * – в сольватацию вовлечен гидрат состава $GdCl_3 \cdot 1.22H_2O$.

Причем такой же результат достигается и при постоянном воздействии УЗ-облучения в течение 24 ч на сольватный комплекс, несмотря на большее количество вошедшего в сольватный комплекс изопропанола. Это может быть связано с одновременным протеканием двух процессов: диспергированием крупных частиц гадолиниевого сольвата под действием УЗ-облучения и слипанием мелких частиц под действием сил Бьеркнеса, обусловленных движением среды в

звуковой волне. Интенсификация процесса комплексообразования на стадии сольватации, достигаемая путем гидродинамического воздействия в турбулентных потоках на сольватный комплекс на стадии его синтеза, приводит к уменьшению размеров частиц, что связано с повышением скорости зародышеобразования в результате увеличения удельной поверхности соединения лантаноида. Важно отметить, что в случае гидродинамического воздействия на стадии получения сольватного комплекса во всех случаях образуются сольваты, характеризующиеся полимодальным распределением частиц. При этом однократное гидродинамическое воздействие в ТТР на сольватный комплекс приводит к образованию двух видов частиц, характеризующихся различными размерами – 0.071 мкм и 0.141 мкм. Двукратное гидродинамическое воздействие в ТТР позволяет несколько улучшить размерные характеристики: в этом случае образуются частицы с размерами до 0.056 мкм; дальнейшее увеличение кратности гидродинамического воздействия не сказывается на размерности частиц.

Как уже отмечалось в литературно обзоре, активность каталитических систем напрямую связана с размером частиц сольватных комплексов. Действительно, катализатор, приготовленный на основе сольватного комплекса, в который вовлечен хлорид гадолиния, полученный методом замены растворителя, проявляет наибольшую активность в полимеризации изопрена (рис. 9). Каталитические системы, приготовленные на основе сольватов, подвергнутых двукратному воздействию в ТТР сразу после начала сольватации проявляют наибольшую активность среди группы сольватов, подвергнутых гидродинамическому воздействию. Такое различие связано, по всей вероятности, с тем, что сольватный комплекс, в который вовлечен хлорид гадолиния,

полученный методом замены растворителя, характеризуется мономодальным распределением частиц.

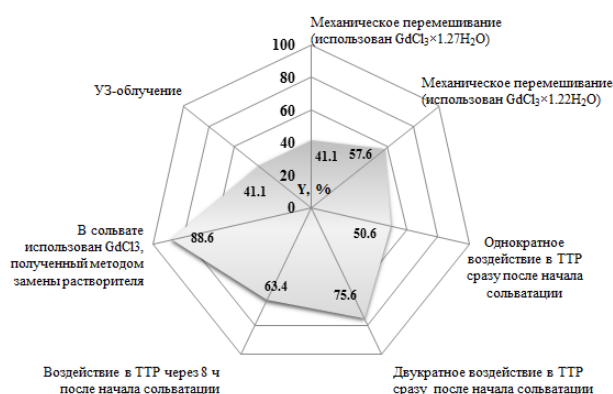


Рис. 9. Конверсионная диаграмма за 1 ч полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевого катализатора. В подписях – метод получения сольватного комплекса $GdCl_3 \times nИПС$ или $GdCl_3$. $[Gd]_0 = 10$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1,5$ моль/л; $T_{полим.} = 25^\circ C$; растворитель – толуол.

Размер частиц катализатора $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС$ – ТИБА ожидаемо превышает размер частиц сольватного комплекса, из которого его готовят. Интересно отметить, что вне зависимости от способа приготовления сольватного комплекса размер частиц катализатора в начальный момент времени полимеризации одинаков для всех способов приготовления сольвата и составляет 0.355 мкм.

Способ получения сольватного комплекса	d частиц сольват а, мкм	d частиц катализатора, мкм ($t_x = 0$ мин)	d частиц катализатора в ходе полимеризации, нм (t, мин)			
			t = 15	t = 25	t = 35	t = 45
Механическое перемешивание	0.112	0.355	0.355	0.355	0.282	0.224
Смена растворителя	0.071	0.355	0.282	0.178	0.112;	0.089
Двукратное воздействие в ТТР	0.056 ÷ 0.141	0.355	0.282	0.224	0.178	0.112

Таблица 2. Изменение диаметра частиц катализатора в ходе полимеризации.

Примечание: t_x – время полимеризации, мин; $[Gd]_0 = 5$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1,5$ моль/л; $25^\circ C$; толуол.

За первые 7 минут полимеризации не наблюдается изменения размеров частиц катализатора (табл. 2), после чего средние модальные размеры частиц начинают снижаться и в полимеризате регистрируются частицы, характеризующиеся полимодальными распределениями. Диспергирование частиц каталитического комплекса прекращается после 35–45 минут полимеризации, когда полимеризующаяся масса визуально становится более вязкой (5–15% конверсии мономера).

Важно отметить, что способ приготовления сольватного комплекса, в целом, не оказывает существенного влияния на стереорегулярность.

Таким образом, прослеживается корреляция активности катализаторов в полимеризации изопрена с размером частиц и составом комплекса $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС$. Эта корреляция заключается в повышении активности катализатора полимеризации изопрена с уменьшением размера частиц. При этом ключевую роль играет модальность распределений по размерам частиц – катализатор, приготовленный на основе сольватного комплекса, в котором использован хлорид гадолиния, полученный методом замены растворителя, и подвергнутый механическому перемешиванию в течение 1 ч характеризуется мономодальным распределением. Содержание ИПС также оказывает влияние на активность системы, однако оно не является определяющим.

3. Кинетические закономерности полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых каталитических систем

Как уже отмечалось в главе, состав сольватного комплекса $GdCl_3 \times nИПС \times yH_2O$ оказывает значительное влияние на активность катализатора, приготовленного на его основе в полимеризации изопрена. Это соответствующим образом отражается и на кинетике полимеризации изопрена. Однако состав сольвата не может являться определяющим параметром, характеризующим активность каталитических систем при прочих равных условиях, хотя он оказывает значительное влияние при большем количестве воды в кристаллогидрате $GdCl_3 \times yH_2O$ и, соответственно, меньшей степени вхождения спирта в аквакомплекс хлорида гадолиния. Сравнивая активность гадолиниевых систем, приготовленных на основе сольватных комплексов, подвергнутых механическому перемешиванию, можно заметить, что вовлечение в полимеризацию изопрена катализатора на основе сольвата состава $GdCl_3 \times 1.40H_2O \times 0.9ИПС$ приводит к неудовлетворительной кинетике полимеризации (рис. 10, кривая 4).

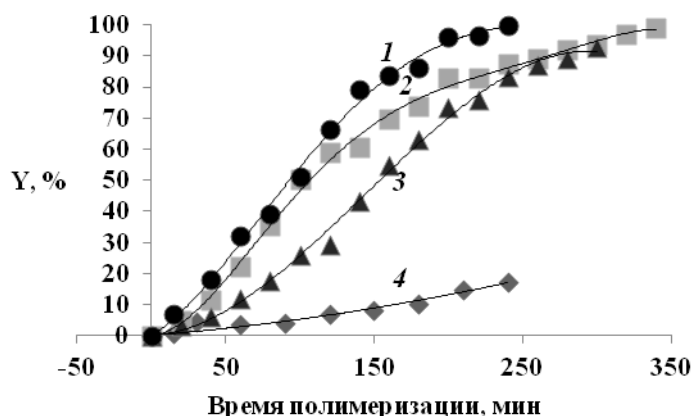


Рис. 10. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС$ –ТИБА. Сольват $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС$ приготовлен методом механического перемешивания.

$GdCl_3 \times 1.22H_2O \times 2.1ИПС$ (1),
 $GdCl_3 \times 1.22H_2O \times 1.86ИПС$ (2),
 $GdCl_3 \times 1.27H_2O \times 1.64ИПС$ (3),
 $GdCl_3 \times 1.40H_2O \times 0.9ИПС$ (4).

Условия полимеризации: $[Gd]_0 = 5$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1.5$ моль/л; $25^\circ C$; толуол.

Изменение состава сольватного комплекса положительно сказывается на полимеризационной кинетике изопрена (рис. 10, кривые 2 и 3). Наконец, использование сольвата состава $GdCl_3 \times 1.22H_2O \times 2.1ИПС$ с максимально возможным для данного способа получения сольвата содержанием ИПС и минимальным – воды, позволяет получить наилучшие значения в кинетике полимеризации изопрена (рис. 10, кривая 1). Вкупе с данными о размерности частиц из раздела 3.1.2, можно заключить, что общее улучшение параметров положительно влияет на вид кинетических кривых, следовательно, и на активность гадолиниевого катализатора.

Интересно отметить, что все кривые на рис. 10 характеризуются более или менее выраженным s-образным профилем. Такой вид кривых не совсем характерен для полимеризации диенов в присутствии циглеровских катализаторов, хотя, как отмечено в литературном обзоре, подобные кривые описаны для некоторых видов каталитических систем. Подобные нехарактерные зависимости вырождаются в типичные для циглеровских систем в случаях применения известных способов повышения активности.

Начальная скорость полимеризации изопрена, очевидно мала и на начальном участке постепенно возрастает. При повышении мольной концентрации сольвата $GdCl_3$ или соотношения Al/Gd начальная скорость полимеризации увеличивается, однако общий вид кинетических зависимостей сохраняется. Если полагать по аналогии с титановыми и неодимовыми системами, что за время выдержки каталитического комплекса ПЦ полностью сформировались, низкую

начальную скорость полимеризации и нестационарный участок кинетической кривой можно связать с низкой скоростью инициирования, т.е. внедрения первой молекулы мономера.

Косвенно это можно подтвердить, выдерживая катализатор менее «стандартных» 24 ч. Так, выдержанный всего лишь в течение 2 ч катализатор уже обладает достаточным уровнем каталитической активности, а катализатор, выдержанный в течение 5 ч не отличается по активности от катализатора, выдержанного в течение 24 ч (табл. 3). При этом активность ожидаемо начинает снижаться после 24 ч выдерживания.

Гидродинамическое воздействие позволяет интенсифицировать процесс перемешивания сольватного комплекса, что не только позволяет уменьшить размерные характеристики сольватных комплексов и степень вхождения спирта в него, но также должно оказывать значительное влияние на кинетику процесса.

Выдержка катализатора, ч	Выход полимера за час полимеризации, %
2	71.70
5	81.51
24	82.19
48	72.03
100	55.54

Таблица 3. Сравнение активности гадолиниевых катализаторов состава $GdCl_3 \times 1.22H_2O \times 2.1ИПС-ТИБА$ в полимеризации изопрена в зависимости от времени выдержки.

Примечание: $[Gd]_0 = 10$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1.5$ моль/л; 25 °С; толуол.

Тем не менее, воздействие на сольват в турбулентных потоках непосредственно после начала сольватации приводит к образованию неоднородной суспензии, часть которой не обладает каталитической активностью. Это оказывает серьезное влияние на кинетику полимеризации в присутствии катализатора, приготовленного на основе данного сольвата

(рис. 11, кривая 5). Видно, что кинетическая кривая имеет явно выраженный s-образный вид, а скорость процесса достаточно невелика.

Примечательно, что УЗ-обработка сольватных комплексов без дополнительного воздействия приводит к получению катализатора средней активности – полимеризация изопрена в его присутствии характеризуется видом кинетической кривой как на рис. 10, кривая 2. УЗ-обработка сольвата в течение 8 ч с дополнительным гидродинамическим воздействием в ТТР позволяет несколько повысить активность гадолиниевого катализатора в полимеризации изопрена (рис. 11, кривая 4), как относительно обычного метода, подразумевающего УЗ-воздействие на сольват, так и относительно однократного воздействия на комплекс в ТТР.

Дальнейшее повышение активности требует изменения режима воздействия на сольватные комплексы. Так, предварительная выдержка в течение сольватных комплексов течение 4 ч не только позволяет получать визуально однородную суспензию сольвата, но также и влияет на вид кинетической кривой: s-образность профиля кривой становится неявно выраженной, выход полимера увеличивается (рис. 11, кривая 3). Увеличение времени предварительной выдержки до 8 ч

позволяет еще несколько увеличить активность катализатора (рис. 11, кривая 2).

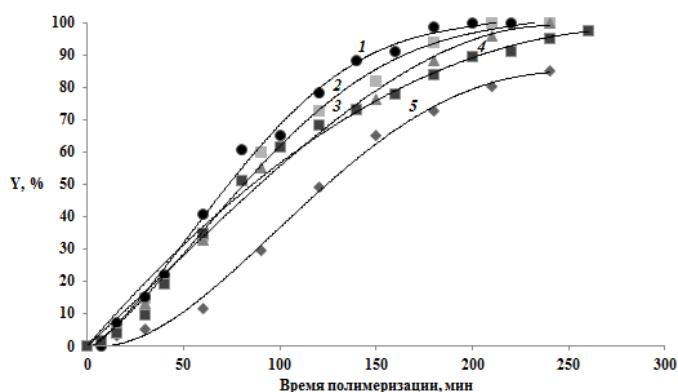


Рис. 11. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС-ТИБА$. Способ приготовления сольвата: двукратное воздействие в ТТР сразу после начала сольватации (1), воздействие в ТТР через 8 ч после начала перемешивания (2), воздействие в ТТР через 4 ч после начала сольватации (3), воздействие в ТТР с

предварительной УЗ обработкой сольвата в течение 8 ч (4); однократное воздействие на сольват сразу после начала сольватации (5). Условия полимеризации: $[Gd]_0 = 5$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1.5$ моль/л; 25 °С; толуол.

Кратность гидродинамического воздействия также играет значительную роль в процессах, обуславливающих активность катализатора. Так, двукратное воздействие на сольват в ТТР сразу после начала сольватации и последующее механическое перемешивание в течение 24 ч не только

позволяет сразу же получить визуально однородную суспензию сольвата, но также и оказывает значительное влияние на кинетику полимеризации изопрена (рис. 11, кривая 1), обеспечивая получение наилучших результатов в разрезе методов гидродинамического воздействия на сольваты. Дальнейшее увеличение кратности гидродинамического воздействия в ТТР на сольваты не приводит к значимым изменениям ни в кинетике полимеризации изопрена, ни в размерных характеристиках сольватных комплексов. Сольватный комплекс, в который вовлечен хлорид гадолиния, полученный методом замены растворителя, характеризуется однородностью по распределению частиц, причем подобное распределение наблюдается уже за час сольватации и далее не изменяется; то же касается и степени вхождения ИПС в сольват. Это позволяет сократить время сольватации с 24 ч до 1 ч, что, в свою очередь, сокращает время синтеза катализатора. При этом s-образность профиля кинетической кривой становится практически незаметной.

Катализатор, приготовленный на основе данного сольвата, характеризуется наибольшей активностью при сравнении наиболее активных катализаторов, полученных на основе сольвата, подвергнутого двукратному гидродинамическому воздействию в ТТР и сольвата, приготовленного методом механического перемешивания (рис. 12).

Дополнительное воздействие на сольватный комплекс, в который вовлечен хлорид гадолиния, полученный методом замены растворителя, а именно, гидродинамическое воздействие на сольват в турбулентных потоках не приводит к значимым отклонениям в активности катализаторов, тогда как УЗ-облучение в течение даже 1 ч приводит к некоторому падению активности катализаторов. Это также может свидетельствовать о слипании частиц сольвата/катализатора под воздействием сил Бьеркнеса, в результате чего наблюдается снижение активности катализатора.

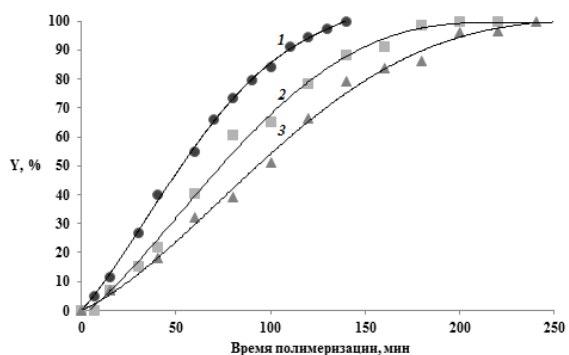


Рис. 12. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times yH_2O \times nИПС-ТИБА$. Хлорид гадолиния получен методом замены растворителя (1), двукратное воздействие в ТТР сразу после начала перемешивания (2), механическое перемешивание сольвата состава $GdCl_3 \times 1.22H_2O \times 2.1ИПС$ (3). Условия полимеризации: $[Gd]_0 = 5$ ммоль/л; мольное соотношение $Al/Gd = 12$; $[M]_0 = 1.5$ моль/л; $25^\circ C$;

толуол.

Важно отметить, что метод замены растворителя так, как он представлен в настоящей работе, ранее в литературе не встречался, хотя имеются данные о получении наноразмерных частиц $NdCl_3$ схожим методом и последующей полимеризации бутадиена в присутствии катализатора на основе этих частиц. Повышение мольного соотношения Al/Gd для лантанидных циглеровских системы обычно приводит к росту активности катализатора (т.к. не наблюдается экстремальной зависимости от соотношения $Al/$ переходный металл, как в титановых системах). Как видно из рис. 13, повышение мольного соотношения до 50 позволяет получать полимер с выходом до 80% уже за час полимеризации, что говорит о крайне высокой активности системы, полимеризация идет с разгоном без s-образного профиля кинетической кривой; однако использование больших количеств АОС не только неэффективно, но также соответствующим образом сказывается на очистке образцов полимера от не вошедшего в катализатор АОС, что требует гораздо больших количеств агента-осадителя.

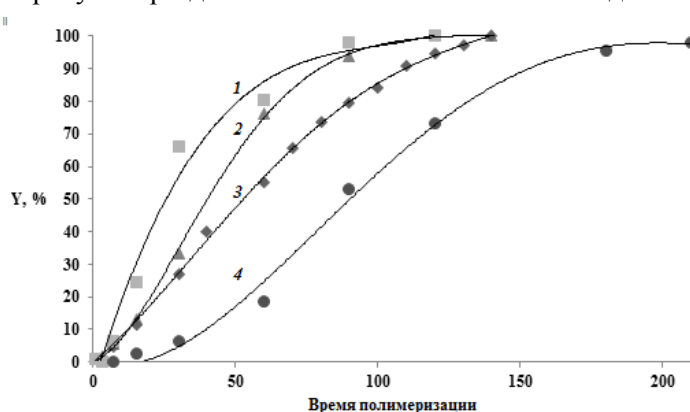


Рис. 13. Кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии лантанидных катализаторов на основе сольватов хлорида гадолиния (1-3) и сольвата хлорида неодима (4). В нумерации кривых — способ приготовления сольвата/ $GdCl_3$: сольват $GdCl_3 \times 2.1ИПС$ приготовлен методом

Снижение мольного соотношения Al/Gd с 50 до 20 решает эту проблему

только частично, поскольку «свободное» АОС все равно находится в полимеризационной смеси в некотором количестве.

механического перемешивания (1-2) хлорид гадолиния получен методом замены растворителя (3), использовали неодимовый катализатор состава $\text{NdCl}_3 \times n\text{ИПС}$ –ТИБА (4). Условия полимеризации: $[\text{Gd}]_0 = 5$ ммоль/л (1-3), $[\text{Nd}]_0 = 5$ ммоль/л; мольное соотношение $\text{Al/Gd} = 12$ (3), 20 (2), 50 (1); $[\text{M}]_0 = 1.5$ моль/л; $T_{\text{полимеризации}} = 25$ °С; растворитель – толуол.

В то же время, снижение соотношения до 12 несколько ухудшает активность гадолиниевого катализатора, однако использование катализатора, приготовленного на основе хлорида гадолиния, полученного методом замены растворителя, при данном соотношении позволяет получать катализатор, демонстрирующий достаточно высокую активность относительно более высоких мольных соотношений Al/Gd .

Стоит отметить, что катализатор полимеризации изопрена на основе суспензии состава $\text{NdCl}_3 \times n\text{ИПС}$, полученной методом механического перемешивания уступает в активности системе на основе хлорида гадолиния, полученного методом замены растворителя.

Сравнивая активности неодимового и гадолиниевого катализатора, приготовленных по одинаковой методике механического перемешивания, следует сказать, что неодимовая система немного превосходит систему $\text{GdCl}_3 \times 1.22\text{H}_2\text{O} \times 2.1\text{ИПС}$ в активности, что может быть связано с меньшим количеством остаточной воды в кристаллогидрате – 0.8 (для GdCl_3 , используемого в сольватах, полученных методом механического перемешивания – 1.22 и более).

Таким образом, профиль кинетических кривых полимеризации изопрена на гадолиниевых системах имеет более или менее явный s-образный вид и начальная скорость полимеризации достаточно низка, что по всей видимости связано с низкой скоростью инициирования.

Активность катализаторов на основе сольватных комплексов состава $\text{GdCl}_3 \times y\text{H}_2\text{O} \times n\text{ИПС}$, подвергнутых гидродинамическому воздействию в турбулентных потоках сильно зависит от режима гидродинамического воздействия; так, двукратное воздействие приводит к получению наиболее активной системы, однократное – наименее активной (в случае рассмотрения гидродинамического воздействия).

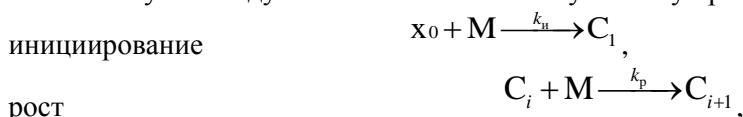
Впервые апробирован гадолиниевый катализатор на основе хлорида гадолиния, полученного методикой замены растворителя; данный катализатор оказался наиболее активным в полимеризации изопрена в сравнении с системами, полученными другими методами, причем для формирования высокоактивной однородной суспензии в данном случае требуется лишь 1 ч, когда в других случаях – до 24 ч. Использование подобных катализаторов в стереорегулярной полимеризации 1,3-диенов является перспективным направлением в разработке высокоэффективных каталитических систем для получения уникальных полимерных материалов.

4. Моделирование кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $\text{GdCl}_3 \times n\text{ИПС}$ -ТИБА и ММР полиизопрена.

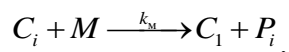
Кинетические кривые полимеризации изопрена имеют более или менее выраженный s-образный профиль. Несмотря на то, что существует достаточное количество способов повышения активности каталитических систем, в том числе добавление пиперилена (наиболее часто используемый способ), причины низкой активности беспипериленовых систем и нехарактерный кинетический профиль кривых не до конца ясны. S-образность кинетических кривых является следствием низкой скорости инициирования, т.е. внедрения первой молекулы мономера.

Следствием нехарактерного s-образного профиля кинетических кривых является невозможность описания кинетики полимеризации изопрена согласно стандартному уравнению, поскольку оно не учитывает стадию инициирования и подразумевает постоянство концентрации АЦ. Поскольку скорость инициирования полагается низкой, то следует принять, что предварительно сформированные на стадии синтеза каталитической системы ПЦ находятся в некоторой неизвестной концентрации $[\text{x}]_0$ при $t = 0$. Тогда АЦ появляются и их концентрация начинает расти в течение полимеризации по мере присоединения новых молекул к ПЦ (реакция инициирования). При этом следует учитывать вероятные реакции передачи – на мономер и на АОС (сокатализатор), поскольку в их результате образуются мертвые цепи.

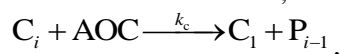
В таком случае следует записать кинетическую схему процесса:



передача на мономер



передача на АОС



где x – ПЦ; M – мономер; C_i – растущая живая цепь; P_i – мертвая цепь; $i = 1, 2, 3 \dots$ – степень полимеризации; k_n, k_p, k_m, k_c – константы скоростей реакций инициирования, роста цепей, передачи цепи на мономер и АОС.

Тогда соответствующая система дифференциальных уравнений (ДУ) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[x]}{dt} &= -k_n[x] \times [M], \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_n[x] \times [M], \\ \frac{d[M]}{dt} &= -k_p[C] \times [M] - k_m[C] \times [M] - k_n[x] \times [M], \\ \frac{d[\text{АОС}]}{dt} &= -k_c[C] \times [\text{АОС}], \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_m[C] \times [M] + k_c[C] \times [\text{АОС}], \end{aligned} \quad (I)$$

где начальные условия: $[x](0) = [x]_0$, $[C](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C]$ и $[P]$ – суммарная концентрация всех растущих и мертвых цепей, $[\text{АОС}]$ – коцентрация АОС.

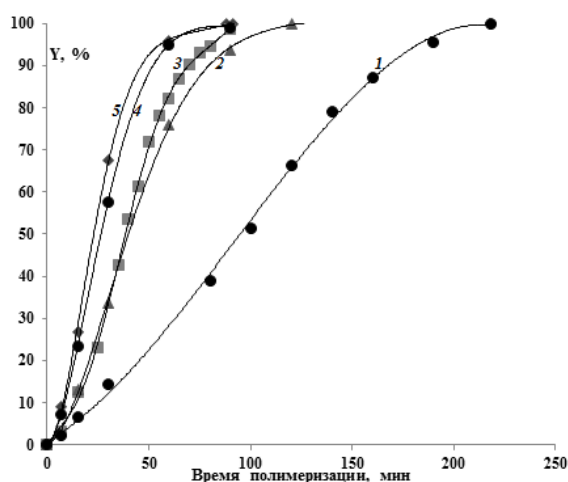


Рисунок 14. Конверсионные кривые полимеризации изопрена на гадолиниевом катализаторе $\text{GdCl}_3 \times n(\text{ИПС})\text{-ТИБА}$. Номера кривых и условия полимеризации соответствуют номерам образцов в табл. 3.2.1, точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация зависимости решением системы ДУ.

Решение системы ДУ осуществлено численно, конверсию мономера U рассчитывали согласно формуле: $U = 100 \times (1 - [M] / [M]_0)$, где $[M]$ – текущая концентрация мономера, полученная при численном решении системы ДУ. Для случаев полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых катализаторов, приготовленных на основе сольвата состава $\text{GdCl}_3 \times 1.22\text{H}_2\text{O} \times 2.1\text{ИПС}$, полученных методом механического перемешивания при варьировании мольного соотношения Al/Gd и концентрации катализатора в полимеризате решена обратная задача определения параметров элементарных стадий. Для определения значений k_n, k_p и $[x]_0$ проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей конверсии изопрена от времени полимеризации непосредственно численным решением системы ДУ. Стоит отметить, что при аппроксимации получены отличные совпадения модельных конверсионных кривых с экспериментальными данными, а также крайне высокие значения коэффициента корреляции R и небольшие значения среднеквадратического отклонения S , не превышающие погрешность экспериментального определения конверсии. Это свидетельствует об адекватности выбранной модели, а также о том, что, по всей видимости, для описания кинетики полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевой системы достаточно моноцентрового приближения. Решение обратной задачи в моноцентровом достигается методами случайного спуска и Ньютона-Гаусса с полной оптимизацией k_n, k_p и $[x]_0$ для семи кинетических кривых (рис. 14, табл. 4). Согласно данным моделирования, гадолиниевый катализатор имеет ряд особенностей, выделяющих его в сравнении с неодимовым, готовящимся по той же технологии. Так, среднее содержание ПЦ $[x]_0 \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ в гадолиниевой системе сопоставимо с содержанием АЦ в аналогичной неодимовой

каталитической системе полимеризации бутадиена $[a] \approx 3.4 \times 10^{-5}$ М. Также имеются значительные различия в константах скоростей роста и иницирования: так, значение k_p в случае гадолиниевого катализатора составляет $5.6 \times 10^4 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$, что на порядок выше значений k_p неодимового катализатора ($1.5 \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$); также, для неодимового катализатора полагается, что $k_i \gg k_p$, однако в случае гадолиниевой системы видно, что значение константы скорости иницирования практически на 9 порядков меньше значения константы скоростей роста.

При этом, полицентровость гадолиниевой системы состава $\text{GdCl}_3 \times n\text{ИПС-ТИБА}$ является известным фактом и показана, например, решением обратной задачи формирования ММР с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова.

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации ИП в присутствии гадолиниевой каталитической системы

№	$[\text{Gd}]_0$, моль/л	$[\text{АОС}]_0$, моль/л	Al/Gd	k_p , $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$k_i \times 10^4$, $\text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$[x]_0 \times 10^5$, М	S	R
1*	0.005	0.06	12	66 429	2.94	0.65	3.52	0.9961
2	0.005	0.10	20	66 384	2.98	0.93	6.42	0.9847
3	0.005	0.10	20	49 880	6.62	2.08	1.34	0.9997
4	0.010	0.12	12	50 344	1.17	4.46	4.50	0.9968
5	0.010	0.12	12	74 538	2.37	4.46	2.86	0.9976
6	0.010	0.20	20	46 383	5.36	8.16	1.09	0.9999
7	0.010	0.20	20	37 084	1.01	4.19	1.40	0.9995
Среднее значение				56 000	4.5	—	3.02	0.9963
Стандартное отклонение				13 400	3.1	—	1.97	0.0053
Стандартное отклонение, %				24	68	—	65	0.5

Условия полимеризации: $[\text{M}]_0 = 1.5$ М, толуол; 25°C.

*Опыт 1: $y = 1.2 (\text{GdCl}_3 \times y\text{H}_2\text{O})$.

Примечание. Al/Gd – мольное соотношение АОС/Gd, $[x]_0$ – начальная концентрация ПЦ, S – среднеквадратическое отклонение, R – коэффициент корреляции.

Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	$\bar{P}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_w \cdot 10^{-3}$	D
7	5.1	3.6	17.3	4.8
15	9.9	4.2	20.9	4.9
30	24.5	4.3	22.0	5.1
40	39.7	2.8	21.5	7.5
50	47.2	3.8	21.5	5.7
60	56.7	2.7	18.4	6.7
70	61.9	3.0	20.1	6.8
80	70.4	2.6	18.8	7.1
90	77.2	3.8	21.2	5.6
100	79.0	3.0	18.4	6.0
110	82.5	3.9	21.0	5.3
140	90.3	2.8	17.5	6.2
160	92.9	3.5	20.5	5.9
180	95.1	3.0	18.4	6.1

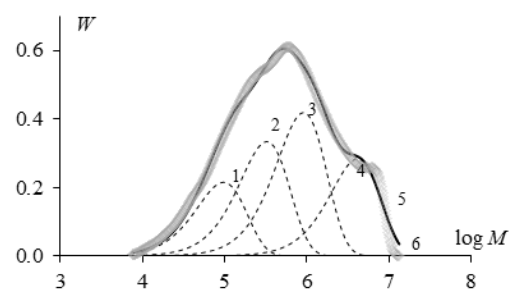
гадолиниевого катализатора.

Рис. 15. Деконволюция при количестве типов АЦ $N = 4$.
1-4 – парциальные распределения Флори, 5 –
экспериментальное ММР, 6 – суперпозиционное ММР
ПИ при 60 мин.

Выяснено, что сумма массовых долей полимеров, полученных на АЦ j -типа близка к 1, т.е. ММР является

Таблица 5. Временные зависимости выхода полимера и его молекулярно-массовых характеристик. Условия полимеризации: $[\text{M}]_0 = 1.5$ моль/л, толуол, 25 °С, $[\text{Gd}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ТИБА}]_0 = 0.06$ моль/л, хлорид гадолиния получен методом замены растворителя.

Полицентровость гадолиниевого катализатора подтверждается экспериментально. Как видно из таблицы 5. полиизопрены характеризуются достаточно высокими значениями коэффициента полидисперсности, что говорит о полицентровости полимеризации изопрена в присутствии



корректным (при условии, что оно является суперпозицией распределений Флори с высоким значением коэффициента корреляции Пирсона)

Необходимое и достаточное число типов АЦ, участвующих в полимеризации в таком случае равно четырем (достигается наилучшее совпадение экспериментального и суперпозиционного ММР).

t, мин	U ^j , %				$\bar{P}_n^j \cdot 10^{-3}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4
7	0.9	1.7	1.6	0.9	1.1	3.4	7.8	29.3
15	1.5	2.9	3.0	2.6	1.0	3.5	7.8	29.7
30	3.6	6.5	7.8	6.8	1.1	3.4	7.6	30.7
40	5.9	10.0	13.0	10.7	0.8	2.8	7.3	31.6
50	6.9	12.1	16.0	12.7	0.9	2.9	7.2	32.2
60	9.8	15.2	19.0	12.9	0.7	2.4	6.7	30.6
70	9.1	14.4	21.7	16.6	0.8	2.6	6.7	29.0
80	10.0	17.1	25.8	17.6	0.6	2.1	6.2	29.1
90	12.0	19.1	25.4	21.5	0.9	2.9	7.0	30.2
100	11.0	19.8	30.2	19.0	0.6	2.0	6.2	28.6
110	13.5	21.3	26.1	22.8	1.0	3.1	7.1	30.2
140	13.2	22.4	34.7	20.8	0.6	2.1	6.3	27.9
160	13.7	22.9	32.8	24.1	0.8	2.8	7.2	30.1
180	15.1	24.8	33.8	21.9	0.7	2.5	7.0	29.1

Таблица 6. Парциальные величины для АЦ 4-х типов.

Свидетельством постоянства отношений констант скоростей реакций роста и обрыва цепей является то, что парциальные среднечисленные степени полимеризации практически не зависят от времени полимеризации (табл. 3.2.2). Это говорит о том, что в полимеризации отсутствуют любые другие реакции передачи цепей, кроме передачи на мономер.

При условии $k_p \gg k_m$ приближенным решением СДУ (I) являются следующие формулы для расчета концентрации мономера

$$[M](t) \approx [M]_0 \exp\left(\frac{k_p[x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p[x]_0 t\right) \quad (3.2.1) \quad \text{и} \quad \text{конверсии:}$$

$$U(t) \approx 100 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{k_p[x]_0}{k_i} \cdot (1 - \exp(-k_i t)) - k_p[x]_0 t\right) \right] \quad (3.2.2)$$

Для такой моноцентричной модели в решена обратная задача определения брутто-значений кинетических параметров путем аппроксимации конверсионной зависимости. Как видно из рис. 16, экспериментальные данные (использован катализатор на основе хлорида гадолия, полученного методом замены растворителя) хорошо аппроксимируются численным решением СДУ (I) с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 = 0.9991$). Результаты расчетов по формулам 1-2 оказались близки к численному решению СДУ (I) в моноцентричном приближении ($[ПЦ]_0 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ М}$, $k_i = 4.4 \times 10^{-2}$ и $k_p = 56000 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$). В дальнейшем полученные значения $[x]_0$, k_i и k_p использовали при аппроксимации парциальных конверсий. В последствие эти значения использовали при аппроксимации парциальных конверсий.

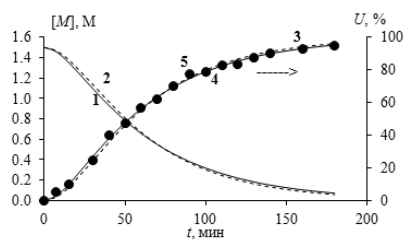


Рис. 16. Зависимость концентрации мономера (1,2) и конверсии изопрена (3-5) от времени полимеризации: 1,3 – решение СДУ; 2,4 – расчет по формулам; 5 – эксперимент.

При аппроксимации парциальных зависимостей расход мономера необходимо учитывать не только при полимеризации на АЦ j -типа, но при полимеризации изопрена на АЦ всех четырех типов. Тогда, для моноцентричной полимеризации изопрена на АЦ j -го типа СДУ будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j [x^j] [M] \\ \frac{d[M^j]}{dt} &= -k_p^j [C^j] [M] - k_m^j [C^j] [M] - k_i^j [x^j] [M] \end{aligned} \quad (II)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_m^j [C^j] [M]$$

где $[x^j]$, $[C^j]$ – концентрация ПЦ и АЦ j -го типа, $[M^j]$ – парциальная концентрация мономера.

Для успешного решения обратной задачи определения кинетических параметров необходимо задать адекватные стартовые значения искомым параметрам $[x^j]_0$ – начальная концентрация ПЦ j -го типа и k_p^j , k_i^j , k_m^j – константы скоростей реакций, протекающих с участием АЦ j -го типа), являющихся решением СДУ (II) при аппроксимации «деконволюционных» зависимостей; и k_p^j в первую очередь, как наиболее значимого параметра.

Поскольку четвертый тип АЦ производит макромолекулы максимальной длины, представляется правильным начать именно с него. Согласно [206], оценили k_p , исходя из максимальной степени полимеризации p_{max} экспериментального ММР при наименьшем экспериментальном времени полимеризации 7 мин.: $M_{max} \approx 10^7$, $p_{max} = 10^7/68.12 \sim 150000$. Степень полимеризации при росте одной макроцепи при условии ее активности с самого начала равна $p \approx [M]_0 \cdot k_p \cdot t$. Тогда, минимальное значение константы скорости реакции роста цепей $k_p^{min} > p_{max}/([M]_0 t)$: k_p^4 константа скорости роста для четвертого типа АЦ) = $150000/1.5/7 \approx 15000$ $M^{-1}min^{-1}$ (без учета реакции передачи цепи минимальное значение k_p^4 вырастает (следует увеличить) в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 M^{-1}min^{-1}$).

Задавая $k_p^4 = 15000 M^{-1}min^{-1}$ и, варьируя $[ПЦ]_0^4$, k_i^4 , k_m^4 , в результате аппроксимации $U^4(t)$ и $\bar{P}_n^4(t)$ получаем следующие значения кинетических параметров: $k_m^4 = 0.5$, $k_i^4 = 2.0 \cdot 10^{-2} M^{-1}min^{-1}$, $[ПЦ]_0^4 = 4.35 \cdot 10^{-7} M$.

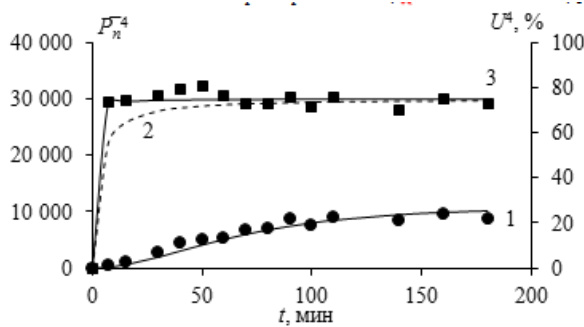


Рис. 17. Парциальная конверсия изопрена (1) и среднечисленная степень полимеризации ПИ при $k_p^4 = 15000$ (2) и 150000 (3) $M^{-1}min^{-1}$.

При полученных кинетических параметрах парциальная конверсия $U^4(t)$ описывается точно, однако среднечисленная степень полимеризации неудовлетворительно (рис. 17, кривая 2), что связано с тем, что расчетное ММР (рис. 18, кривая 2) отличается от распределения Флори (рис. 18, кривая 1) и

является более узким: коэффициент полидисперсности D составляет 1.91. По значению коэффициента полидисперсности, поведению зависимости $\bar{P}_n(t)$ (рис. 17) и расчетному ММР можно сделать вывод, что значение $k_p^4 = 15000 M^{-1}min^{-1}$ не обеспечивает соответствия расчетных и экспериментальных данных, в связи с чем, стартовое минимальное значение (с учетом реакции передачи цепи на мономер) k_p^4 увеличили в 10 раз: $k_p^4 \approx 150000 M^{-1}min^{-1}$. При этом значении k_p^4 модельное ММР является распределением Флори (рис. 18, кривая 3).

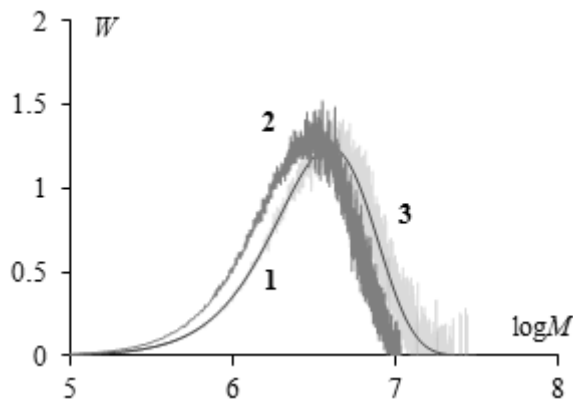


Рис. 18. Распределение Флори (1) и модельные ММР после 7 мин полимеризации при $k_p^4 = 15000$ (2) и 150000 (3) $M^{-1}min^{-1}$.

Дальнейшая аппроксимация парциальной конверсии мономера $U^4(t)$ проведена решением СДУ (II) в моноцентрированном приближении при фиксированных значениях k_m^4 и варьировании $[ПЦ]_0^4$, k_p^4 , k_i^4 . Далее проведена аппроксимация зависимости $\bar{P}_n^4(t)$ решением СДУ (II), при варьировании только k_m^4 . Аналогичные процедуры проведены и для других парциальных

зависимостей. Полученные в итоге «деконволюционные» кинетические параметры (табл. 7) позволяют адекватно описать парциальные зависимости $U^j(t)$ и $\bar{P}_n^j(t)$ (рис. 19).

Таблица 7. Кинетические параметры полимеризации изопрена на АЦ разных типов.

Тип АЦ	$[\text{ПЦ}]_0 \cdot 10^7, \text{М}$	$k_i \cdot 10^2, \text{М}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$k_p \cdot 10^{-3}, \text{М}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$k_m, \text{М}^{-1} \text{мин}^{-1}$
«деконволюционные» параметры				
1	1.7	1.4	30	36
2	1.2	3.9	40	14
3	1.8	2.4	48	6.9
4	0.3	2.4	202	6.7
аппроксимация ММР				
1	1.7	1.4	27	34
2	1.2	4.0	39	15
3	1.7	2.8	52	8.0
4	0.4	2.7	143	4.9

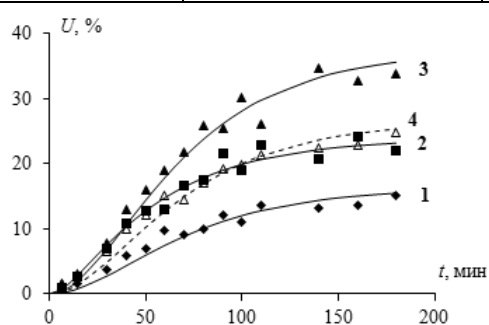


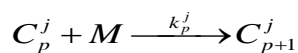
Рис. 19. Зависимость парциальных конверсий изопрена на АЦ типов 1-4 от времени полимеризации: символы – деконволюционные значения, линии – аппроксимация.

Переходя к моделированию полицентровой полимеризации, также необходимо описать ее кинетическую схему; она будет аналогична схеме, описанной для бутадиена :

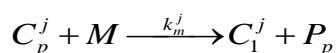
иницирование



рост цепи



передача цепи на мономер



где x^j – ПЦ j -го типа, M – мономер, C_p^j – растущая живая цепь на АЦ j -го типа, p – степень полимеризации, P_p – мертвая цепь, k_i^j, k_p^j, k_m^j – константы скоростей реакций иницирования, роста цепей, передачи цепи на мономер на АЦ j -го типа, $j = 1-4$ – номер АЦ.

Приведенной схеме реакций соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[x^j]}{dt} &= -k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \\ \frac{d[C^j]}{dt} &= k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M] \\ \frac{d[M]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 (-k_p^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] - k_i^j \cdot [x^j] \cdot [M]) \\ \frac{d[P]}{dt} &= \sum_{j=1}^4 k_m^j \cdot [C^j] \cdot [M] \end{aligned} \quad (\text{III})$$

с начальными условиями: $[x^j](0) = [x^j]_0$, $[C^j](0) = 0$, $[M](0) = [M]_0$, $[P](0) = 0$. Здесь $[C^j]$ – концентрация живых цепей любой длины, $[P]$ – концентрация всех мертвых цепей.

Полицентровую полимеризацию изопрена на АЦ четырех типов моделировали согласно приведенной схеме. При этом использование «деконволюционных» параметров, полученных при аппроксимации парциальных конверсий (табл. 7), позволило сразу описать конверсию мономера, средние степени полимеризации, а также полидисперсность полимера и ММР (табл. 8) с высокими значениями коэффициента корреляции R^2 .

Методом Монте-Карло осуществлено моделирование полимеризации полиизопрена (рис. 20); важно отметить, что имеется хорошее совпадение модельных и экспериментальных данных при малой погрешности (табл. 8).

«деконволюционные» параметры			аппроксимация MMP				
	R^2	S	δ , %		R^2	S	δ , %
U	0.9991	2.8	4	U	0.9991	2.0	3
\bar{P}_n	0.9637	570	16	\bar{P}_n	0.9638	570	16
\bar{P}_w	0.9920	2400	8	\bar{P}_w	0.9921	1700	6
D	0.9673	1.31	12	D	0.9674	1.25	10
MMP	-	0.0290	7	MMP	-	0.0284	7

Таблица 8. Статистические показатели совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей.

Необходимо отметить, что проведение аппроксимации MMP суперпозицией распределений Флори полностью легитимно только в случае отсутствия других реакций передачи цепи, кроме

передачи цепи на мономер.

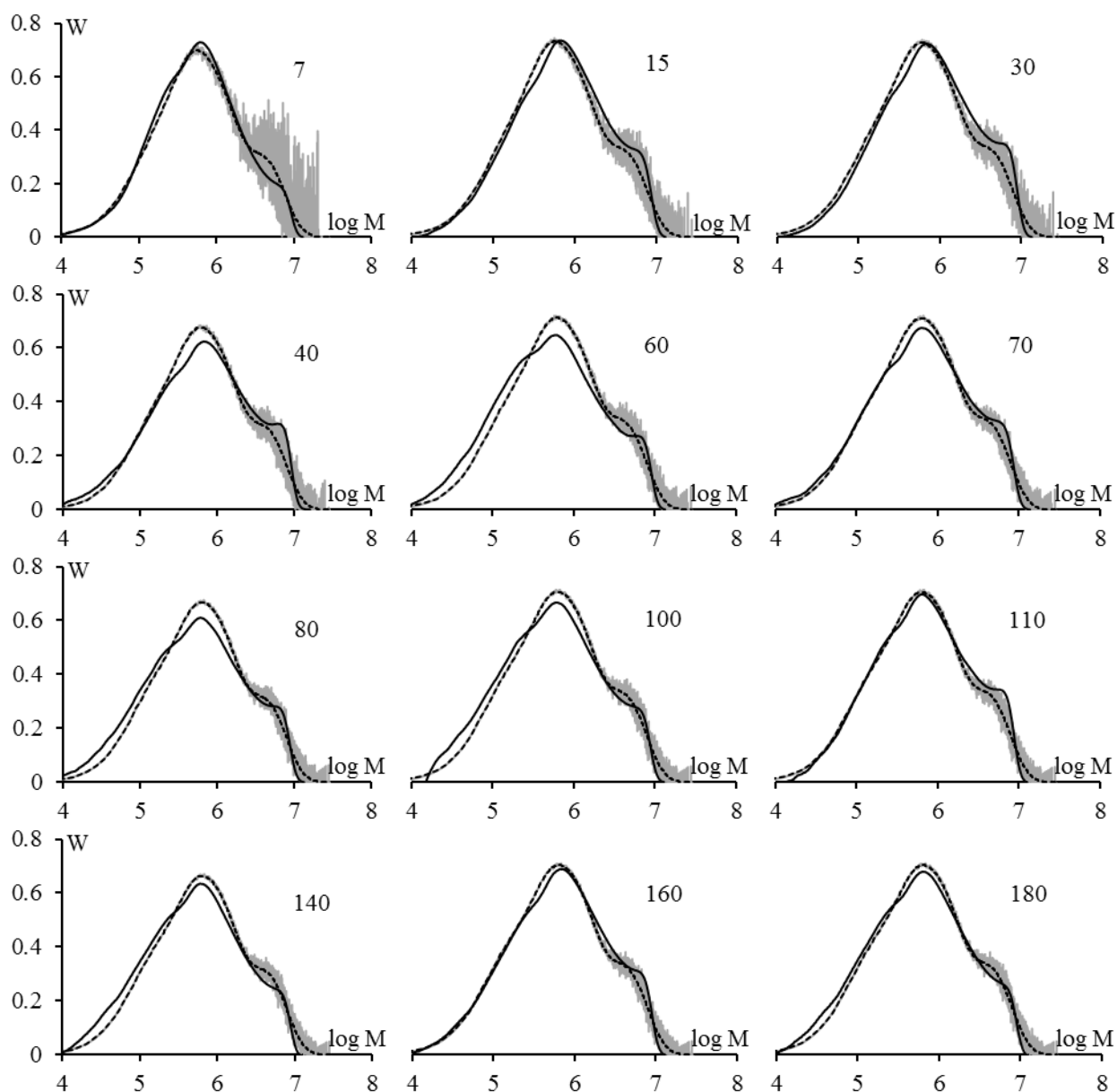


Рис. 20. MMP ПИ при разных временах полимеризации, мин: черные линии – эксперимент, пунктир – аппроксимация, серые линии – ММК.

Таким образом, низкая активность гадолиниевого катализатора состава $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$ в полимеризации изопрена и нестационарный участок на кинетических кривых обусловлены низкой скоростью внедрения первой молекулы мономера, т.е. полагается, что инициирование в данной системе является полноправным участником кинетической схемы. При этом содержание ПЦ для гадолиниевого катализатора сопоставимо с содержанием АЦ для неодимовых систем, тогда как в соотношении k_p/k_i наблюдаются серьезные различия. При этом, полимеризация изопрена, осуществляемая в присутствии гадолиниевого катализатора является кинетически неоднородной, что обусловлено полицентровостью самой каталитической системы, включающей 4 типа АЦ. Для совпадения расчетных и экспериментальных конверсионных зависимостей средних степеней полимеризации и ММР в кинетической схеме достаточно учитывать только стадию ограничения роста цепей передачей на мономер. Кинетическое различие АЦ в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров ($[ПЦ]_0$), константах скоростей инициирования роста, роста цепей и передачи на мономер. Более всего АЦ различаются между собой по константам скоростей роста и передачи цепи на мономер.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что надежное определение стереорегулярного состава полиизопрена, полученного в присутствии катализатора $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$ достигается только после полного удаления следов гадолиния из полимера. В этой связи предложен способ многократного пересаживания образцов полимера подкисленным HCl метанолом.

2. Показано, что стереорегулярность полиизопрена, полученного в присутствии катализатора $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$, в целом, не зависит от условий синтеза, концентраций реагентов и состава катализатора (сольватного комплекса).

3. Установлено, что дисперсные характеристики сольватного комплекса $GdCl_3 \times nИПС$ оказывают значительное влияние на активность катализатора на его основе.

4. Предложена новая методика получения наноразмерного хлорида гадолиния $GdCl_3$; сольватный комплекс состава $GdCl_3 \times nИПС$, приготовленный на его основе характеризуется высокой однородностью и может быть вовлечен в приготовление катализатора уже через 1 ч сольватации.

5. Показано, что кинетические кривые полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевого катализатора имеют более или менее явно выраженный s-образный вид, что обусловлено чрезвычайно низкой скоростью инициирования.

6. Выяснено, что кинетическое различие АЦ в процессе формирования фракций полимера с характерными для них средними молекулярными массами и наиболее вероятным ММР обусловлено их различием в концентрациях предреакционных каталитических центров, константах скоростей инициирования роста, роста цепей и передачи на мономер.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Стяжкин Д.В.**, Колесов С.В. Перспективы использования гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3-диенов // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. № 4. С. 737-740.

2. **Стяжкин Д.В.**, Колесов С.В., Шишлов Н.М., Лобов А.Н. Стереоспецифическая полимеризация изопрена под действием катализатора на основе хлорида гадолиния // Вестник Башкирского Университета. Т. 26, № 2. С. 340-344.

3. **Стяжкин Д.В.**, Плотникова Н.В., Янборисов В.М., Захарова Е.М., Мингалева В.З., Колесов С.В., Захаров В.П. Кинетическое обоснование низкой активности катализаторов на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена // Кинетика и Катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 552-558.

4. **Стяжкин Д.В.**, Шишлов Н.М., Лобов А.Н., Колесов С.В. О стереорегулярности полиизопрена, полученного под действием катализатора на основе хлорида гадолиния // Журнал Прикладной Химии. 2022. Т. 95. № 10. С. 1282-1292.

5. Янборисов В.М., **Стяжкин Д.В.**, Мингалеев В.З., Захаров В.П. Моделирование полимеризации бутадиена под действием полицентрового титанового катализатора на основе инверсного алгоритма метода Монте-Карло // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2023. Т. 65. № 2. С. 151-160.

6. **Styazhkin D.V.**, Plotnikova N.V., Kolesov S.V., Mingaleev V.Z. Kinetics of Isoprene Polymerization in the Presence of a Gadolinium Catalyst: Effect of the Chemical Composition and Particle Size of the Isopropanol Solvate of Gadolinium Chloride // Russian Journal of General Chemistry. 2023. Vol. 93. Suppl. 1. P. S327–S333.

7. Асфандияров Б.А., **Стяжкин Д.В.**, Плотникова Н.В. Гадолиниевый катализатор для стереоспецифической полимеризации изопрена // XV Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». УГНТУ. Уфа. 2021.

8. Юнусова А.А., **Стяжкин Д.В.**, Колесов С.В. Катализатор для стереоспецифической полимеризации изопрена // Актуальные вопросы современного материаловедения. Материалы VIII Международной молодежной научно-практической конференции. БашГУ. Уфа. 2021.

9. Кенжегалиева К.А., **Стяжкин Д.В.**, Янборисов В.М. Кинетика полимеризации изопрена в присутствии катализатора $GdCl_3 \times nИПС-Al(i-Bu)_3$ // Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых - Материалы II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа. 2021. С 120-122.

10. **Стяжкин Д.В.**, Колесов С.В., Шишлов Н.М., Захарова Е.М. Стереоспецифическая полимеризация изопрена под действием катализатора на основе хлорида гадолиния // Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых - Материалы II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Уфа. 2021. С. 182-183

11. **Стяжкин Д.В.**, Асфандияров Б.А. О кинетике полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевого катализатора // Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых - Материалы III Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Толстикова. Уфа. 2023. С. 73-75.

12. **Стяжкин Д.В.**, Колесов С.В., Мингалеев В.З. Cis-stereoregular polyisoprene obtained under the action of a gadolinium catalyst // Материалы международного научного форума «Practice Oriented Science: UAE – Russia – India». Дубай. 2023. С. 89-96.

13. **Стяжкин Д.В.**, Плотникова Н.В. Высоко стереорегулярный полиизопрен, полученный под действием катализатора на основе сольватного комплекса галогенида гадолиния // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции. Уфа, 2022. С. 326-327.

14. **Styazhkin D.V.**, Plotnikova N.V. Influence Of The Method For Obtaining The Solvate Complex $GdCl_3 \times n(i-PrOH)$ On Its Particle Size And Activity Of The Gadolinium Catalyst $GdCl_3 \times N(I-Proh)-Al(I-Bu)_3$ In The Polymerization Of Isoprene XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024”. September. 2024. P. 258.