

УДК 544.47+544.42+544.431

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ СОЛЬВАТОВ ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

© 2022 г. Д. В. Стяжкин^{а, *}, Н. В. Плотникова^а, В. М. Янборисов^б, Е. М. Захарова^а, В. З. Мингалеев^а, С. В. Колесов^а, В. П. Захаров^а

^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

^бФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 16.04.2022 г.

Исследована кинетика полимеризации изопрена под действием катализатора на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния и триизобутилалюминия (ТИБА). Показано, что катализатор менее активен в полимеризации изопрена по сравнению с неодимовым, приготовленным таким же способом, а кинетические кривые выхода полиизопрена имеют s-образный вид. Обнаружено, что низкая активность каталитических систем на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния обусловлена чрезвычайно низкой константой скорости внедрения первой молекулы мономера. Решена обратная задача определения кинетических параметров элементарных стадий; определены константы скоростей реакций инициирования и роста цепей, а также начальная концентрация предреакционных центров. Продемонстрировано совпадение модельных кривых с экспериментальными конверсионными зависимостями с высоким коэффициентом корреляции.

Ключевые слова: катализаторы Циглера–Натта, кинетика полимеризации, полидиены, константа скорости, обратная задача определения кинетических параметров, моделирование

DOI: 10.31857/S0453881122050136

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеризация диенов под действием лантанидных каталитических систем типа Циглера–Натта находит применение как способ получения полимеров, характеризующихся высокой стереорегулярностью, хорошими молекулярно-массовыми и физико-химическими характеристиками. Практическое использование среди лантанидных систем нашли катализаторы на основе соединений неодима, в частности, сольватных комплексов хлорида неодима [1, 2]. В полимеризации изопрена (ИП) на неодимовых каталитических системах быстро достигается 100% конверсии мономера. Синтезированный полимер характеризуется содержанием *цис*-звеньев до 97–98.5% [3]. Уровень требований к полидиенам и материалам на их основе постоянно растет, в связи с чем проблема разработки технологичных катализаторов для полимеризации дие-

нов остается актуальной. Применение каталитических систем на основе соединений гадолиния является перспективным направлением в получении полимеров, характеризующихся более высокими значениями 1,4-*цис*-стереорегулярности по сравнению с полимерами, образующимися под действием катализаторов на основе соединений неодима [4–8]. Однако в литературе часто отмечается, что в сравнении с неодимовыми системами гадолиниевые системы имеют низкую активность [9, 10]. Повышение активности лантанидных каталитических систем, в том числе и гадолиниевых, достигается использованием известного для циглеровских систем приема – приготовления катализатора в присутствии диенового мономера, преимущественно пиперилена [11, 12]. Однако это не дает ответа о причинах низкой каталитической активности гадолиниевых каталитических систем самих по себе. Представляется, что исследование кинетических закономерностей полимеризации ИП в присутствии каталитических систем на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, приготовленного в отсутствие мономера, с этой точки зрения будет

Сокращения и обозначения: ТИБА – триизобутилалюминий; ИП – изопрен; АОС – алюминийорганическое соединение; АЦ – активный центр; ТБФ – $((C_4H_9)_3)P=O$; ПЦ – потенциальный активный центр; ДУ – дифференциальное уравнение.

весьма полезно, что и составило цель настоящей работы. В качестве основного подхода использован метод математического моделирования кинетики процесса полимеризации, который, как показано в [13–16], оказался исключительно плодотворным в развитии доказательной базы сложных механизмов каталитической полимеризации. В представленной работе нами предложено кинетическое обоснование низкой активности катализатора на основе сольвата хлорида гадолиния в полимеризации изопрена.

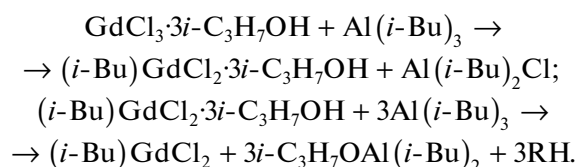
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все процедуры проводили в атмосфере аргона. Растворитель для катализатора и полимеризации (толуол) очищали кипячением над металлическим натрием с последующей перегонкой в присутствии триизобутилалюминия (ТИБА). Изопрен очищали перегонкой в присутствии ТИБА, затем – в присутствии небольших количеств гадолиниевого катализатора. Растворитель и мономер хранили в сосудах Шленка. Изопропиловый спирт абсолютизировали с последующей перегонкой. Хлорид гадолиния синтезировали путем кипячения оксида гадолиния в насыщенном HCl изопропиловом спирте. Полученный гексагидрат сушили согласно методике [17]. Содержание воды в осушенном хлориде гадолиния $GdCl_3 \cdot yH_2O$, определенное методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TG 209 F1 (“NETZSCH”, Германия), составляло $y = 0.8–1.2$.

Приготовление сольватного комплекса $GdCl_3 \cdot n(i-C_3H_7OH) \cdot yH_2O$ осуществляли аналогично методике синтеза сольватного комплекса хлорида неодима [17]: в колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали расчетное количество осушенного хлорида гадолиния и жидкого парафина. Изопропиловый спирт прикапывали в течение 30 мин к образовавшейся суспензии $GdCl_3$ в парафине. Время перемешивания составляло 24 ч. Полученный продукт представляет собой суспензию с размером частиц порядка 112–170 нм. Размер частиц определен методом лазерного светорассеяния на приборе SALD-7101 (“SHIMADZU”, Япония). Анализ вошедшего в сольватный комплекс изопропилового спирта и лантаноида проводили методами трилонометрического и иодометрического титрования. Степень вхождения спирта за 24 ч составила $n = 1.65–1.7$.

Приготовление катализатора $GdCl_3 \cdot n(i-C_3H_7OH) \cdot yH_2O$ –ТИБА проводили путем загрузки в колбу, снабженную магнитной мешалкой и подвергнутой процедуре тренировки на вакуумной установке, расчетных количеств растворителя (толуол), ТИБА и сольватного комплекса. Катализатор выдерживали 1 ч при температуре $-20^\circ C$, далее – 24 ч при комнатной температуре. При этом со-

гласно общеизвестным литературным данным протекают реакции гидролиза ТИБА, содержащейся в сольвате водой, алкохолиза ТИБА координированным изопропанолом и реакции взаимодействия ТИБА с сольватным комплексом хлорида Gd с образованием связи углерод–лантаноид, что обеспечивает снижение положительного заряда на ионе лантаноида и увеличение степени ковалентности связи галоген–лантаноид вследствие электронодонорных свойств лиганда [18]:



В ампулы, снабженные резиновой крышкой, накидной гайкой и мешалкой, вводили при помощи шприцев расчетные количества раствора ИП в толуоле и катализатора. С момента введения катализатора начинали отсчет времени полимеризации. С целью определения конверсии осуществляли отбор проб полимера последовательно в ходе полимеризации. Остановку полимеризации в отобранных пробах проводили путем ввода в реакционную массу метанола, содержащего 0.1% ионола и 0.1% соляной кислоты. Выпавший полимер несколько раз промывали метанолом. Выход полимера находили гравиметрическим методом. Образцы сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, после чего взвешивали с точностью до 1×10^{-4} г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика полимеризации ИП под влиянием ряда двухкомпонентных каталитических систем на основе соединения неодима и алюминийорганического соединения (АОС) подчиняется ряду общих закономерностей, которые в основном аналогичны закономерностям полимеризации этого мономера под действием хорошо изученных каталитических систем ионно-координационной полимеризации, например, *цис*-регулирующей титановой системы $TiCl_4$ –АОС ($Al(i-C_4H_9)_3$ –ТИБА). Когда титановые каталитические системы приготовлены смешением компонентов каталитического комплекса отдельно от мономера с последующей экспозицией в течение времени, необходимого для формирования активных центров (АЦ) роста цепей, полимеризация изопрена начинается сразу при введении катализаторов в раствор мономера, характеризуется высокой начальной скоростью и общим видом конверсионной кривой расходования мономера по кинетическому закону первого порядка [9]. Типичного вида конверсионные кривые представлены в работе [19]. Это общепризнано за свидетельство очень быстрой стадии инициирования роста цепей, не ли-

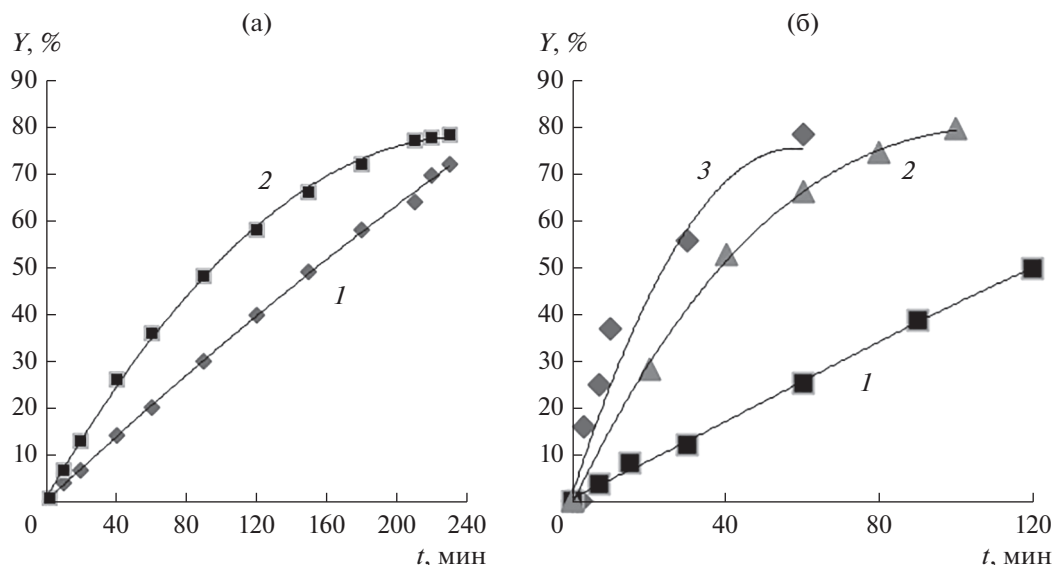


Рис. 1. Конверсионные кривые полимеризации изопрена на неодимовых каталитических системах: а – $\text{Nd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ по данным работы [22]; б – $\text{NdCl}_3\cdot 3((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{O})\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ по данным работы [23]; $\text{NdCl}_3\cdot 3(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O})\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ по данным работы [24]; $\text{NdCl}_3\cdot 3(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ по данным работы [25]. Условия полимеризации: а – соотношение $\text{Al}/\text{Nd} = 20$, $[\text{M}]_0 = 1.15 \text{ M}$, $[\text{NdX}_3] = 7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, толуол, 50°C , время выдержки катализатора без мономера при $T_{\text{комн}}$ – 1–2 ч (1), 2–20 ч (2); б – соотношение $\text{Al}/\text{Nd} = 30$, $[\text{M}]_0 = 1.5 \text{ M}$, $[\text{NdX}_3] = 5.5 \times 10^{-6} \text{ моль/г мономера}$, гексан, 30°C , приготовление катализатора *in situ* (1); соотношение $= \text{Al}/\text{Nd} = 20$, $[\text{M}]_0 = 1.5 \text{ моль/л}$, $[\text{NdX}_3] = 10^{-4} \text{ моль/л}$, время выдержки катализатора без мономера – 1 ч (2); $[\text{M}]_0 = 0.8 \text{ моль/л}$, $[\text{NdX}_3] = 0.8 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$, 70°C , время выдержки катализатора – 24 ч (3).

митирующей общую скорость процесса. Как следствие в кинетических описаниях и кинетическом моделировании [20, 21] стадия иницирования не учитывается. Уравнение скорости полимеризации (W_p) записывается как:

$$W_p = W_p = k_p [\text{M}][\text{a}], \quad (1)$$

где W_p – скорость роста цепи, $[\text{M}]$ – концентрация мономера, $[\text{a}]$ – концентрация активных центров.

Согласно данным ряда публикаций [21–24] возможность описания кинетики ионно-координационной полимеризации диенов уравнением (1) сохраняется и в отношении лантанидных каталитических систем полимеризации диенов. В частности, по данным [22] для систем $\text{Nd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{-ТИБА}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}\text{-ТИБА}$ (где ТБФ – $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{O})$) [23], $\text{NdCl}_3 \cdot 3(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O})\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [22] и $\text{NdCl}_3 \cdot n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{-ТИБА}$ [25], приготовленных *in situ* или отдельно от мономера, кривые полимеризации ИП отвечают кинетике с быстрым иницированием (рис. 1а, 1б).

В тоже время в экспериментах, в которых каталитическая система $\text{TiCl}_4\text{-ТИБА}$ готовится *in situ* в среде мономера, кинетические кривые полимеризации имеют s-образный вид с низкой начальной скоростью (рис. 2), не характерный для стереоспецифической полимеризации диенов на циглеровских катализаторах, предварительно приготовленных и выдержанных в течение опре-

деленного времени, необходимого для формирования ионно-координационных центров полимеризации [9, 26]. При разграничении процессов формирования потенциальных активных центров (ПЦ) титанового катализатора отдельно от мономера и взаимодействия с мономером в процессе полимеризации s-образная кривая вырождается в характерную для случая быстрого иницирования.

Оценка кинетических закономерностей полимеризации ИП в присутствии каталитической системы $\text{GdCl}_3 \cdot n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{-ТИБА}$, приготовленной аналогично неодимовой системе, демонстрирует более низкую начальную скорость полимеризации и иной, s-образный вид кинетических кривых (рис. 3). Начальная скорость полимеризации мала и на начальном участке постепенно возрастает. При повышении мольной концентрации сольвата GdCl_3 или соотношения Al/Gd этот показатель 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 иницирования, т.е. внедрения первой молекулы мономера.

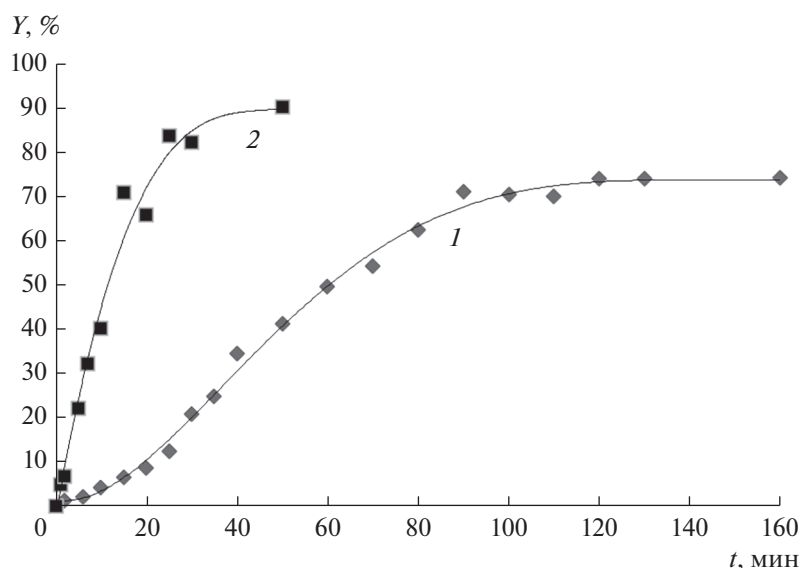


Рис. 2. Конверсионные кривые полимеризации бутадиена в присутствии TiCl_4 –ТИБА по данным работы [26]: приготовление катализатора *in situ* в среде мономера (1); приготовление катализатора отдельно от мономера и выдержка при 0°C в течение 30 мин (2). Условия эксперимента: $\text{Al/Ti} = 1.4$; $[\text{M}]_0 = 1.5 \text{ M}$; $[\text{Ti}] = 10^{-2} \text{ M}$; толуол; 25°C .

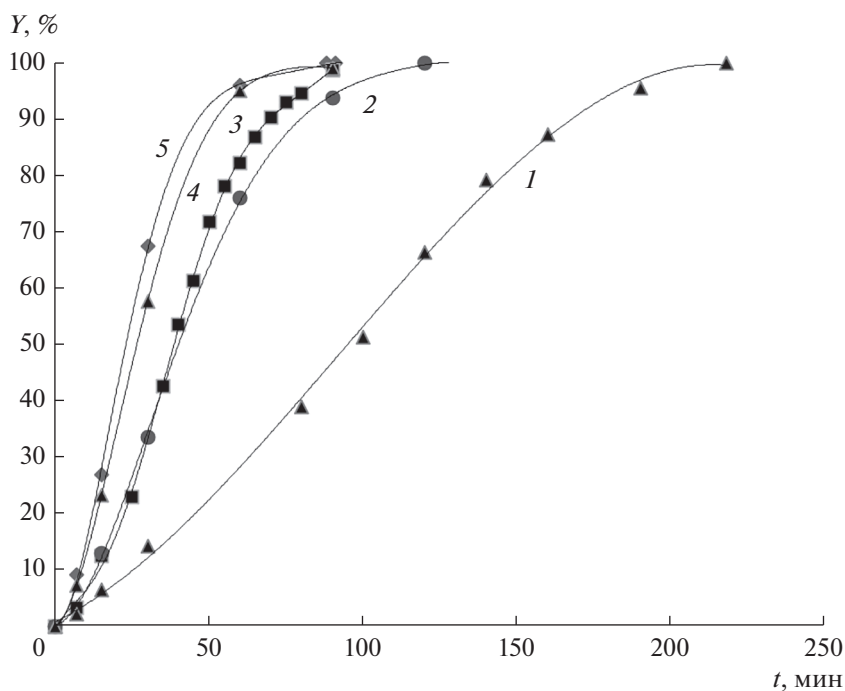


Рис. 3. Конверсионные кривые полимеризации изопрена на гадолиниевом катализаторе $\text{GdCl}_3 \cdot n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ –ТИБА. Номера кривых и условия полимеризации соответствуют номерам образцов в табл. 1, точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация зависимости решением системы ДУ.

S-образный вид кинетических кривых не позволяет определить кинетические параметры по стандартному уравнению (1), в котором концентрация АЦ постоянна. Поэтому приняли, что в начальный момент полимеризации все предреакционные центры уже сформированы в процессе

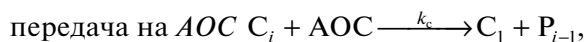
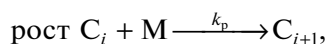
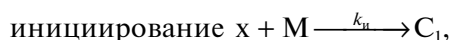
предшествующего приготовления каталитической системы в некоторой неизвестной концентрации $[\text{x}]_0$. В реакции инициирования (присоединения молекул мономера к ПЦ) появляются АЦ (растущие живые цепи), концентрация которых постепенно увеличивается в течение полиме-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации ИП в присутствии гадолиниевой каталитической системы*

№	[Gd] ₀ , моль/л	[АОС] ₀ , моль/л	Al/Gd	k _p , М ⁻¹ мин ⁻¹	k _и × 10 ⁴ , М ⁻¹ мин ⁻¹	[x] ₀ × 10 ⁵ , М	S	R
1**	0.005	0.06	12	66429	2.94	0.65	3.52	0.9961
2	0.005	0.10	20	66384	2.98	0.93	6.42	0.9847
3	0.005	0.10	20	49880	6.62	2.08	1.34	0.9997
4	0.010	0.12	12	50344	1.17	4.46	4.50	0.9968
5	0.010	0.12	12	74538	2.37	4.46	2.86	0.9976
6	0.010	0.20	20	46383	5.36	8.16	1.09	0.9999
7	0.010	0.20	20	37084	1.01	4.19	1.40	0.9995
Среднее значение				56000	4.5	—	3.02	0.9963
Стандартное отклонение				13400	3.1	—	1.97	0.0053
Стандартное отклонение, %				24	68	—	65	0.5

* Условия полимеризации: [M]₀ = 1.5 М, толуол; 25°C.** Опыт 1: y = 1.2 (GdCl₃ · yH₂O). Примечание. Al/Gd – мольное соотношение АОС/Gd, [x]₀ – начальная концентрация ПЦ, S – среднеквадратическое отклонение, R – коэффициент корреляции. Прочерки означают, что соответствующие показатели не рассчитывали.

ризации, а при возможной передаче цепи на номер и сокатализатор образуются мертвые цепи:



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

Соответствующая система дифференциальных уравнений (ДУ) выглядит следующим образом:

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_{и}[x] \times [M],$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{и}[x] \times [M],$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[C] \times [M] - k_m[C] \times [M] - k_{и}[x] \times [M],$$

$$\frac{d[\text{АОС}]}{dt} = -k_c[C] \times [\text{АОС}],$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_m[C] \times [M] + k_c[C] \times [\text{АОС}],$$

с начальными условиями: [x](0) = [x]₀, [C](0) = 0, [M](0) = [M]₀, [P](0) = 0. Здесь [C] – суммарная концентрация всех растущих (живых) цепей, [АОС] – концентрация АОС.

Систему ДУ решали численно по оригинальному алгоритму, описанному в [27], конверсию мономера рассчитывали по формуле:

$$U = 100 \times (1 - [M]/[M]_0),$$

где [M] – текущая концентрация мономера, полученная при численном решении системы ДУ.

Обратную задачу определения кинетических параметров элементарных стадий решили для случаев полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых катализаторов, приготовленных одинаковым способом, при варьировании соотношения Al/Gd и концентрации катализатора в полимеризационной системе. Константы скоростей реакций инициирования и роста цепей, а также начальную концентрацию ПЦ находили следующим образом.

Во-первых, провели аппроксимацию экспериментальных зависимостей конверсии изопрена от времени полимеризации непосредственно численным решением системы ДУ. Методами Ньютона–Гаусса и случайного спуска решили обратную задачу в моноцентричном приближении с полной оптимизацией параметров (варьированием всех параметров) k_и, k_p, [x]₀ для 7-ми кривых U(t) (рис. 3, табл. 1). При аппроксимации получены очень высокие значения коэффициента корреляции R, а также небольшие значения среднеквадратического отклонения S экспериментальных точек от расчетных (табл. 1), не превышающие погрешность экспериментального определения конверсии, что свидетельствует об адекватности модели.

Обращает на себя внимание тот факт, что на рис. 3 в порядке следования конверсионных кривых в направлении увеличения скорости полимеризации прослеживается зависимость не от мольного соотношения Al/Gd, а от содержания АОС в

каталитической системе. В [28] отмечается, что в продукте алкилирования хлорида гадолиния стабильность связи Gd—C поддерживается избытком свободного ТИБА, необходимым для стабилизации активного центра, и максимальная активность катализатора проявляется при большом содержании АОС.

Отличное совпадение модельных конверсионных кривых с экспериментальными данными с высоким коэффициентом корреляции позволяет с хорошей долей вероятности предположить, что моноцентрового приближения для описания кинетики полимеризации ИП в присутствии гадолиниевой каталитической системы достаточно.

Определенные при полной оптимизации константы скоростей реакций оказались довольно близки: стандартное отклонение усреднения составило 24% для k_p и 68% для k_i (табл. 1). Затем усреднили значения k_p и k_i . Далее с использованием средних значений констант скоростей реакций $k_p = 56000 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $k_i = 4.5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ провели аппроксимацию с частичной оптимизацией, варьируя только значения x_0 (табл. 1). Частичная оптимизация незначительно ухудшила коэффициенты корреляции (в среднем с 0.9963 до 0.9961) и среднеквадратическое отклонение (в среднем с 3.02 до 3.09).

Данные табл. 1 позволяют выделить особенности гадолиниевой каталитической системы полимеризации ИП в сравнении с аналогичной неодимовой системой. Во-первых, среднее содержание ПЦ $[x]_0 \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ в гадолиниевой каталитической системе оказывается сопоставимым с содержанием АЦ в аналогичной неодимовой каталитической системе полимеризации бутадиена $[a] \approx 3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ [27]. Во-вторых, константа скорости роста цепи в случае гадолиниевой системы $k_p = 5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ на порядок выше величины константы для неодимовой системы $k_p = 1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ [29]. В третьих, если для неодимовой каталитической системы полагают, что $k_i \gg k_p$, то для гадолиниевой системы k_i практически на 9 порядков величины меньше k_p . Обратим внимание, что начальная концентрация ПЦ в гадолиниевой каталитической системе гораздо ниже содержания GdCl_3 в составе катализатора, что характерно для каталитических систем ионно-координационной полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам экспериментального исследования и кинетического моделирования полученных зависимостей конверсии ИП можно заключить, что низкая активность каталитических систем ионно-координационной

полимеризации на основе изопропанольного сольвата $\text{GdCl}_3 \cdot n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ —ТИБА обусловлена чрезвычайно низкой константой скорости внедрения первой молекулы мономера, т.е. образования активных центров роста цепи. При этом хорошее соответствие экспериментальной и расчетной кинетики полимеризации достигается в моноцентровом приближении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № 1021062311391-0-1.4.4 и FJWU-2020-0027.

Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ РАН и ЦКП БашГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 69.
2. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Берлин А.А. Способ получения сольвата хлорида неодима с изопропиловым спиртом для неодимового катализатора полимеризации изопрена. Пат. РФ № 2526981, 2012.
3. Улитин Н.В., Широких Е.Б., Терещенко К.А., Перухин Ю.В., Захаров В.П. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 18. С. 137.
4. Kobayashi E., Shouzaki J., Aoshima D., Furukawa J. // Kobunshi Ronbunshu. 1992. V. 49. № 6. P. 535.
5. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 2175.
6. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 2283.
7. Jia T., Xu S., Huang L., Gao W. // Polyhedron. 2018. V. 145. № 1. P. 182.
8. Стяжкин Д.В., Колесов С.В. // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. № 4. С. 737.
9. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. Москва: Наука, 1990. 211 с.
10. Lv K., Cui D. // Organometallics. 2008. V. 27. № 21. P. 5438.
11. Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Фаизова В.Ю., Шурупов О.К., Васильев В.А., Левковская Е.И. Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого катализатора. Пат. РФ № 2668977, 2018.
12. Левковская Е.И., Новикова Е.С., Сендерская Е.Е., Чернявский Г.Г., Пассова С.С. Способ получения катализатора полимеризации изопрена. Пат. РФ № 2684280, 2019.

13. Улитин Н.В., Терещенко К.А. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 176.
14. Улитин Н.В., Терещенко К.А. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 183.
15. Улитин Н.В., Терещенко К.А., Фризен А.К., Буракова А.О., Колесов С.В., Шиян Д.А., Темникова Н.Е. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 133.
16. Улитин Н.В., Терещенко К.А., Темникова Н.Е., Шиян Д.А., Колесов С.В. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 271.
17. Жаворонков Д.А., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Петрунина А.В., Фаизова В.Ю., Хайруллин И.И. Способ получения спиртового сольвата хлорида неодима. Пат. РФ № 2468995, 2012.
18. Yang J., Hu J., Pan S., Xie D., Zhong C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1980. V. 23. P. 734.
19. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин Ал. Ал., Монаков Ю.Б. // Вестник Башкирского Университета. Т. 9. № 2. 2004. С. 8.
20. Зак А.В., Перлин Б.А., Брейтман В.М., Гурари В.Э., Лавров В.А., Подвальный С.Л. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 8. С. 1878.
21. Максютлова Э.Р., Усманов Т.С., Спивак С.И., Саитова Ф.Ф., Монаков Ю.Б. // Обзорное прикладной и промышленной математики. 2001. Т. 8. № 2. С. 642.
22. Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Берг А.А. // Докл. Акад. Наук. 1977. Т. 25. № 5. С. 1125.
23. Iovu H., Hubca G., Simonescu E., Badea E.G., Dimonie M. // Die Angew. Macromol. Chem. 1997. V. 249. P. 59.
24. Ren C., Li G., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. // Polymer. 2007. V. 48. № 9. P. 2470.
25. Ахметов И.Г., Вагизов А.М. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 19. С. 12.
26. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Янборисов В.М., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 9. С. 1537.
27. Янборисов Э.В., Янборисов В.М., Спивак С.И. // Мат. моделирование. 2010. Т. 22. № 3. С. 15.
28. Левковская Е.И., Бубнова С.В., Найден С.В., Меньшиков И.Н., Васильев В.А. // Молодой ученый. 2015. № 13(2). С. 67.
29. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захарова Е.М. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 6. С. 965.

Kinetic Substantiation of the Low Activity of Catalysts Based on Gadolinium Chloride Isopropanol Solvates in the Polymerization of Isoprene

D. V. Stiazhkin¹, *, N. V. Plotnikova¹, V. M. Yanborisov², E. M. Zaharova¹, V. Z. Mingaleev¹, S. V. Kolesov¹, and V. P. Zaharov¹

¹Ufa Institute of chemistry UFRC RAS, Pr. Oktayabrya 71, Ufa, 450054 Russia

²Bashkir State University, Zaki Validi st. 32, Ufa, 450076 Russia

*e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

The kinetics of isoprene polymerization under the action of a catalyst based on isopropanol solvate of gadolinium chloride and TIBA was studied. It is shown that the catalyst is less active in the polymerization of isoprene compared to neodymium prepared in the same way, and the kinetic yield curves of polyisoprene are s-shaped. It has been shown that the low activity of catalytic systems based on gadolinium chloride isopropanol solvate is due to the extremely low rate constant of insertion of the first monomer molecule. The inverse problem of determining the kinetic parameters of elementary stages is solved; the rate constants of chain initiation and growth reactions, as well as the initial concentration of prereaction centers, were determined. The coincidence of the model curves with the experimental conversion dependences with a high correlation coefficient is shown.

Keywords: Ziegler–Natta catalysts, polymerization kinetics, polydienes, rate constant, inverse problem of determination of kinetic parameters, modeling