Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 6 УДК 66.095.26.097.3: 678.4-1

# ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ТИТАНОВЫХ И ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

**© И. Ш. Насыров[1], Д. А. Жаворонков[1], О. К. Шурупов[2], Е. М. Захарова[3,5], В. А. Васильев[4], В. П. Захаров[5,*]**

[1] ОАО «Синтез-Каучук», 453110, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14
[2] ООО «ТАУ НефтеХим», 453110, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14
[3] Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450076, г. Уфа, пр. Октября, д. 71
[4] Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 423578, г. Нижнекамск, пр. Строителей, д. 47
[5] Башкирский государственный университет, 450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32
* E-mail: zaharovvp@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2020 г.
После доработки 29 апреля 2021 г.
Принята к публикации 28 мая 2021 г.

*Определены характеристики синтетического цис-1,4-полиизопрена, полученного в условиях промышленного производства с использованием на стадии формирования титановых, неодимовых и гадолиниевых катализаторов Циглера–Натта малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции. Показано, что каталитические системы по содержанию цис-1,4-звеньев в синтезируемом полиизопрене располагаются в ряд титановая (96.3%)–неодимовая (97.5%)–гадолиниевая (99%), при этом полиизопрен, полученный на лантаноидных катализаторах, не содержит транс-1,4-звеньев. Этому же ряду катализаторов соответствует рост средних молекулярных масс полиизопрена без существенного изменения его коэффициента полидисперсности. Натуральный каучук по сравнению с синтетическими аналогами, практически не содержит термически устойчивых соединений, характеризуется более высоким показателем микротвердости поверхности и включает около 1% легколетучих соединений.*

Ключевые слова: *цис-1,4-полиизопрен; титановый катализатор; лантаноидный катализатор; термогравиметрический анализ; турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции*
DOI: 10.31857/S0044461821060074

Синтетический *цис*-1,4-полиизопрен является одним из продуктов крупнотоннажного производства синтетического каучука в России. Исследования закономерностей стереоспецифической полимеризации изопрена главным образом направлены на разработку способов достижения молекулярных характеристик полимера и эксплуатационных свойств его вулканизатов, соответствующих натуральному каучуку. Мировое производство синтетического *цис*-1,4-изопренового каучука на титановых [1, 2] и лантаноидных [3–5] катализаторах Циглера–Натта превышает 930 тыс. т/год. Одним из эффективных способов регулирования показателей стереоспецифической полимеризации изопрена и молекулярных характеристик получаемого каучука является целенаправленное изменение гидродинамического режима движения реакционной смеси за счет использования малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на различных стадиях технологического процесса [6]. Результаты проведенных ранее исследований показали, что из-за полицентровости

катализаторов появляется распределение активных центров по кинетической неоднородности [7, 8]. Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь, содержащую предварительно полученные частицы микрогетерогенных титановых катализаторов [9], приводит к уменьшению концентрации активных центров, производящих фракцию полимера с низкой молекулярной массой. За счет использования трубчатого турбулентного аппарата при синтезе спиртового комплекса хлорида лантаноида происходит формирование моноцентрового катализатора, состоящего из активных центров, производящих фракцию полимера с высокой молекулярной массой [10]. За счет изменения кинетической активности центров, ответственных за формирование фракции полимера определенной молекулярной массы, при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь увеличивается скорость полимеризации и значение средних молекулярных масс.

Цель работы — изучение характеристик синтетического *цис*-1,4-полиизопрена, полученного в условиях промышленного производства с использованием малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования титановых, неодимовых и гадолиниевых катализаторов Циглера–Натта.

## Экспериментальная часть

Микроструктуру (содержание *цис*-1,4-, *транс*-1,4- и 3,4-звеньев) образцов полиизопрена определяли методом ЯМР $^{13}$C [11] на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75.47 МГц для протонных и углеродных спектров соответственно. Время задержки между импульсами 6 мс, число накоплений 105, температура регистрации спектра 40°C. Для анализа готовили 1.0%-ные растворы исследуемых образцов в дейтерохлороформе (х.ч., ООО «Кемикал Лайн»).

Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полиизопрена определяли методом гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Prominence LC-20 (Shimadzu) с детекторами PSS (вискозиметрический, дифференциальный рефрактометрический, многоугловой лазерный). Колонки хроматографа откалиброваны полистирольными узкодисперсными стандартами ($M_w/M_n$ = 1.01). В качестве калибровочного уравнения использовали зависимость произведения $\lg M[\eta]$ от элюционного объема $V_{el}$: $\lg M[\eta] = 18.2 + 22.5V_{el} - 0.36V_{el}^2 + 0.0149V_{el}^3 + 2.2\cdot10^{-4}V_{el}^4$, где $M$ — молекулярная масса, [η] — характеристическая вязкость. Пересчет молекулярных масс от полистирольных стандартов к исследуемым полимерам осуществляли по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, которое для *цис*-1,4-полиизопрена имеет вид $[\eta] = 1.9\cdot10^{-4}M^{0.745}$. Пересчет молекулярных масс для полиизопрена проводили по следующему уравнению: $\lg M = 12.56 + 1.28V_{el} - 0.20V_{el}^2 + 8.5\cdot10^{-3}V_{el}^3 + 1.3\cdot10^{-4}V_{el}^4$ [12].

Термогравиметрический анализ образцов полиизопрена проводили согласно ГОСТ 29127 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» на приборе TG 209 F1 Libra (Netzsch). Измерения выполняли в интервале температур 25–1000°C в среде азота (технический, ООО «Спецтехника») в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 град·мин$^{-1}$. Параметры, характеризующие термическую устойчивость полимера: $T_н$ — температура начала разложения полимера, соответствующая началу снижения массы образца при нагревании; $T_1$, $T_5$ — температуры, соответствующие разложению образца на 1 и 5% от первоначального значения массы; $T_{max}$ — температура максимума на дифференциальной кривой термогравиметрического анализа, соответствующая максимальной скорости (dТГ) разложения образца; остаток после нагрева образца до 400 и 600°C. Температуру стеклования (начало, перегиб, окончание) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 214 Polyma (Netzsch) в интервале температур –110÷100°C при скорости нагрева 10 град·мин$^{-1}$ в среде азота.

Анализ микротвердости поверхности исследуемых образцов проводили методом индентирования на динамическом микротвердомере DUH-211S (Shimadzu) согласно п. 2 ГОСТ 9450 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» (метод 2). Максимальная сила нагружения и минимальное нагружение после индентирования составляли 196 мН и 1.96 соответственно. Глубина проникновения индентора 10 мкм, время выдержки после нагружения и до разгрузки 5 с, скорость нагружения индентора 35.0 мН·с$^{-1}$. Метод позволяет определить микротвердость поверхности по Мартенсу и модуль упругости.

Изопреновый каучук получали в условиях промышленного производства на предприятии ОАО «Синтез-Каучук», на соответствующих стадиях технологической линии которого установлены малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции для приготовления титановых и лантаноидных катализаторов. Титановый катализатор готовили смешением раствора триизобутилалюминия [технический (раствор в толуоле), ТУ 38.103154–79 с изм. 1–8, ОАО «Синтез-

Каучук»] в толуоле (высший сорт, ГОСТ 14710–78 изм. 1–6, ПАО «Лукойл-Перьмнефтеоргсинтез») концентрацией 0.07–0.10 г·мл$^{-1}$, включающего пиперилен (марка П-1, ТУ 38.103300–83 изм.1–3, ОАО «Синтез-Каучук») 0.10–0.15 моль·моль$^{-1}$ триизобутилалюминия, с раствором $TiCl_4$ (марка ОТТ-0, ТУ 20.12.31-455-05785338–2018, ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА») в толуоле концентрацией 0.07–0.10 г·мл$^{-1}$, включающего дифенилоксид (х.ч., Vikram) 0.10–0.15 моль·моль$^{-1}$ $TiCl_4$, с последующей подачей реакционной смеси в малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции при линейной скорости движения потоков в широкой части (диффузор) 1.7 м·с$^{-1}$ и времени пребывания реагентов в зоне смешения 3.5 с [13]. Размеры малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на стадии взаимодействия исходных компонентов каталитической системы (см. схему): диаметр диффузора $d_д$ = 135 мм, диаметр конфузора $d_к$ = 68 мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_с$ = 335 мм, длина входной и выходной секции $L_п$ = 100 мм, общая длина ~2.2 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5°$.

При смешении толуольных растворов четыреххлористого титана и триизобутилалюминия в малогабаритном трубчатом турбулентном аппарате на первом этапе происходит алкилирование $TiCl_4$ в присутствии триизобутилалюминия [7]:

$$TiCl_4 + Al(i\text{-}C_4H_9)_3 \rightleftarrows [TiCl_4 \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)_3] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow TiCl_3Al(i\text{-}C_4H_9) + Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl,$$

далее протекают реакции изомеризации, приводящие к образованию биметаллического каталитического комплекса. Образующиеся при этом титанорганические соединения или их комплексы распадаются с образованием осадка $TiCl_3$, который в свою очередь также подвергается алкилированию:

$$TiCl_4 + Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl \rightleftarrows [TiCl_4 \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow TiCl_3Al(i\text{-}C_4H_9) \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2,$$

$$TiCl_3Al(i\text{-}C_4H_9) \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2 \longrightarrow TiCl_3 \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2 +$$
$$+ 0.5(i\text{-}C_4H_9)_{-H} + 0.5(i\text{-}C_4H_9)_{+H},$$

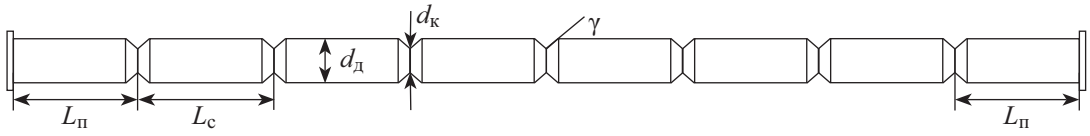
$$TiCl_3 \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2 \rightleftarrows TiCl_3 + Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2,$$

$$TiCl_3 + Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (i\text{-}C_4H_9)TiCl_2 \cdot Al(i\text{-}C_4H_9)Cl_2.$$

По мере формирования биметаллического катализатора ионно-координационной полимеризации происходит необратимый переход $TiCl_4$ в комплексное соединение катализатор–сокатализатор. Указанные реакции протекают с высокой скоростью и образованием каталитически активного осадка (конденсационный способ получения суспензии). Тепло, выделяющееся в процессе взаимодействия триизобутилалюминия с $TiCl_4$, отводится через рубашку объемного аппарата с перемешивающим устройством и в холодильнике, установленном на линии циркуляции раствора, содержащего каталитически активные частицы. В качестве хладоагента используется толуол (высший сорт, ГОСТ 14710–78 изм. 1–6, ПАО «Лукойл-Перьмнефтеоргсинтез») с температурой –18÷–15°С. Реакционная смесь на стадии приготовления титанового катализатора достаточно разбавленная, и увеличение турбулентного перемешивания не может существенно интенсифицировать массоперенос и, как следствие, увеличить скорость роста кристаллов. Диффузор-конфузорная конструкция трубчатого турбулентного аппарата, в котором непосредственно идет смешение реагентов, обеспечивает возможность создания высокого уровня турбулентного перемешивания по всему объему аппарата и максимальный уровень диссипации удельной кинетической энергии турбулентности на микроуровне. При высокой скорости микросмешения увеличивается отношение скорости зародышеобразования к скорости роста кристаллов, что приводит к увеличению числа зародышей новой фазы и уменьшению размеров частиц титанового катализатора.

Проведение быстрой реакции взаимодействия исходных компонентов каталитической системы в условиях интенсивного турбулентного движения потоков в трубчатом аппарате приводит к снижению продолжительности периода, для которого характерна низкая скорость процесса, связанного с формированием активных центров. Повышение скорости заро-

Схема трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции




$d_д$ — диаметр диффузора, $d_к$ — диаметр конфузора, $L_с$ — длина диффузор-конфузорной секции, $L_п$ — длина входной и выходной секции, $\gamma$ — угол раскрытия диффузора.

дышеобразования при формировании каталитически активного осадка за счет интенсификации микросмешения обусловливает снижение размеров частиц микрогетерогенного катализатора, увеличение его удельной поверхности [8].

Полученный раствор, содержащий каталитически активные частицы титанового катализатора, непрерывно циркулирует через объемный аппарат, снабженный внешним контуром циркуляции с малогабаритным трубчатым турбулентным аппаратом диффузор-конфузорной конструкции. Размеры трубчатого турбулентного аппарата на линии непрерывной циркуляции титанового катализатора (см. схему): диаметр диффузора $d_д$ = 65 мм, диаметр конфузора $d_к$ = 35 мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_с$ = 190 мм, длина входной и выходной секции $L_п$ = 175 мм, общая длина ~1.3 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5°$. Приготовленный таким образом каталитический комплекс попеременно подается в параллельно работающие объемные аппараты с перемешивающими устройствами и рубашкой охлаждения для дальнейшего созревания катализатора и его непрерывного дозирования в реактор для полимеризации изопрена.

Гидродинамическое воздействие на микрогетерогенный титановый катализатор в процессе его предварительного формирования за счет циркуляции через трубчатый турбулентный аппарат увеличивает активность каталитической системы в полимеризации изопрена за счет получения более реакционноспособных центров роста макромолекул. Повышение каталитической активности суспензии при турбулизации потоков во внешнем контуре циркуляции пропорционально длительности экспозиции катализатора, при этом получается более стабильный по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярный полиизопрен [9].

Для приготовления лантаноидного катализатора в объемный аппарат смешения загружается осушенный хлорид лантаноида (ОАО «Синтез-Каучук») и жидкий парафин (фракция $C_{14}$–$C_{17}$, марка А, ТУ-0255-023-05766480–2006, ООО «Кинеф»), далее при механическом перемешивании вводится одноатомный алифатический спирт (спирт изопропиловый абсолютированный, ГОСТ 9805–84 изм. 1, ЗАО «Завод синтетического спирта»). Мольное отношение спирт:лантаноид составляет 2.7–3.0. Сразу после ввода спирта осуществляется гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции при скорости движения реакционной смеси не ниже 1 м·с$^{-1}$. Геометрические размеры малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления спиртового комплекса хлорида лантаноида: диаметр диффузора $d_д$ = 50 мм, диаметр конфузора $d_к$ = 25 мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_с$ = 150 мм, длина входной и выходной секции $L_п$ = 150 мм, общая длина ~1.2 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5°$ [14].

Интенсификация процесса комплексообразования хлорида лантаноида со спиртом при использовании на стадии формирования реакционной смеси малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции позволяет повысить активность катализатора за счет увеличения глубины вхождения спирта в состав комплекса [10].

Полученный таким образом спиртовой комплекс хлорида лантаноида далее используется для приготовления катализатора. Для этого проводится взаимодействие смеси триизобутилалюминия с диизобутилалюминийгидридом («диизобутилалюминийгидрид» по СТП 020-10, ОАО «Синтез-Каучук») (*A*) в толуоле, содержащем пиперилен (*B*), со спиртовым сольватом хлорида лантаноида (*C*) при мольном соотношении *A*:*B*:*C*, равном (12–15):(1–2):1. Спиртовой комплекс хлорида лантаноида (*C*) добавляют к предварительно охлажденной до температуры –18÷–5°C смеси триизобутилалюминия с диизобутилалюминийгидридом и пипериленом (*A* + *B*).

На первой стадии процесса образования активного центра в лантаноидных каталитических системах происходит взаимодействие спиртового сольвата хлорида лантаноида с алюминийорганическим соединением и удаляется органический лиганд [одноатомный алифатический спирт (L)] из координационной сферы хлорида лантаноида с формированием твердой фазы [7]:

$$LnCl_3 \cdot pL + nAlR_3 \longrightarrow LnCl_3\downarrow + nAlR_3 \cdot pL.$$

Одновременно с удалением лиганда из координационной сферы хлорида лантаноида происходит его алкилирование:

$$LnCl_3 + AlR_3 \longrightarrow LnCl_2R + Al(R)_2Cl.$$

Возникающий при этом алкилдихлорид лантаноида является основным компонентом активного центра как индивидуально, так и в виде комплексных соединений с триизобутилалюминием и хлорпроизводными алюминийорганических соединений на поверхности частицы.

После смешения компонентов каталитического комплекса охлаждение прекращают, а полученный катализатор при температуре 10–50°C для формирования поверхностной структуры с высокой каталити-

ческой активностью подают на непрерывную циркуляцию через объемный аппарат с перемешивающим устройством и рубашкой охлаждения, имеющий внешний контур с трубчатым турбулентным аппаратом диффузор-конфузорной конструкции и выносным холодильником, в котором в качестве хладоагента используется толуол. Геометрические параметры трубчатого турбулентного аппарата для гидродинамического воздействия на лантаноидный катализатор (см. схему): диаметр диффузора $d_д$ = 60 мм, диаметр конфузора $d_к$ = 30 мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_с$ = 150 мм, длина входной и выходной секции $L_п$ = 70 мм, общая длина ~1 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5°$.

После циркуляции каталитического комплекса через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции кратностью не менее 53 тыс. раз начинается подача катализатора с контура циркуляции на непрерывную полимеризацию изопрена [15].

Полимеризацию изопрена проводили в растворе изопентана («фракция изопентановая», ТУ 0272-028-00151638–1999 изм. 1–14, ОАО «Синтез-Каучук») при постоянном перемешивании в объемных аппаратах-полимеризаторах. Концентрация изопрена в растворе 16–17 мас%. В качестве лантаноидного катализатора использовали спиртовые комплексы хлоридов неодима (Nd-Al) (ОАО «Синтез-Каучук») и гадолиния (Gd-Al) (ОАО «Синтез-Каучук»). Дозировка титанового катализатора (Ti-Al) составляла 1 моль на 1100 моль изопрена, лантаноидного катализатора — 1 моль Nd на 25 000 моль изопрена и 1 моль Gd на 17 000 моль изопрена. Для сравнительного анализа характеристик полученных товарных полиизопренов использовали натуральный каучук марки SVR 3L.

## Обсуждение результатов

Лантаноидные каталитические системы по сравнению с титановыми характеризуются синтезом полиизопрена с более высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (см. таблицу), причем для гадолиниевого катализатора эта величина составляет 99%.

Характеристики цис-1,4-полиизопрена

| Показатель | Катализатор | | | Натуральный каучук |
|---|---|---|---|---|
| | Ti-Al | Nd-Al | Gd-Al | |
| *цис*-1,4-Звенья, % | 96.3 | 97.5 | 99 | Не определяли |
| *транс*-1,4-Звенья, % | 1.0 | 0 | 0 | Не определяли |
| 3,4-Звенья, % | 2.7 | 2.5 | 1 | Не определяли |
| Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^6$ | 1.43 | 1.63 | 1.75 | 1.47 |
| Среднечисленная молекулярная масса $M_n \cdot 10^5$ | 3.94 | 4.99 | 5.4 | 4.15 |
| Полидисперсность $M_w/M_n$ | 3.3 | 3.3 | 3.2 | 3.5 |
| Температура $T_н$, °C | 368.0 | 376.1 | 365.4 | 366.1 |
| Температура $T_1$, °C | 332.5 | 333.9 | 335.1 | 215.3 |
| Температура $T_5$, °C | 353.6 | 353.4 | 353.4 | 352.4 |
| Температура $T_{max}$, °C | 392.2 | 390.3 | 387.6 | 390.3 |
| Скорость изменения массы dТГ, %·мин$^{-1}$ | 36.4 | 35.0 | 39.6 | 29.7 |
| Остаток массы, %: | | | | |
| 400°C | 38.8 | 40.9 | 37.0 | 39.7 |
| 600°C | 1.15 | 0.26 | 1.74 | 0,05 |
| $T_{ст}$, °C: | | | | |
| нижняя граница | –65.8 | –65.5 | –65.9 | –67.1 |
| среднее значение | –62.3 | –61.8 | –62.5 | –62.6 |
| верхняя граница | –60.8 | –61.1 | –60.8 | –62.3 |
| Твердость по Мартенсу, МПа | 0.18 | 0.19 | 0.17 | 0.34 |
| Модуль упругости, МПа | 6.6 | 7.1 | 6.0 | 11.4 |

Гадолиниевый катализатор обеспечивает синтез полиизопрена без *трас*-1,4-звеньев, а 3,4-звенья составляют около 1%. Полиизопрен, произведенный на неодимовом катализаторе, также не содержит *транс*-1,4-звеньев, а количество 3,4-звеньев достигает 2.5%. Титановый катализатор обеспечивает получение полимера с содержанием 96.3% *цис*-1,4-звеньев, 2.7% 3,4-звеньев и 1% *транс*-1,4-звеньев.

Среднемассовая ($M_w$) и среднечисленная ($M_n$) молекулярные массы увеличиваются в ряду каталитических систем титановая–неодимовая–гадолиниевая. Синтезируемый полимер характеризуется сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, а коэффициент полидисперсности (3.2–3.3) практически не зависит от типа используемой каталитической системы. Корреляция в увеличении средних молекулярных масс с содержанием *цис*-1,4-звеньев в ряду рассмотренных каталитических систем может свидетельствовать о соответствующем повышении константы скорости реакции роста полимерной цепи. По величине средних молекулярных масс наиболее близким к натуральному каучуку, выбранному для сравнения, является синтетический полиизопрен, полученный на титановом катализаторе.

Наибольшую термостойкость, характеризуемую температурой начала разложения ($T_н$), имеет образец, полученный на неодимовом катализаторе, для которого $T_н$ = 376.1°C. Температура начала разложения полимера, синтезируемого в присутствии титановой и гадолиниевой каталитических систем, а также для натурального каучука находится в интервале 365.4–368°C. Температура $T_1$, при которой происходит снижение массы образца от исходного значения на 1%, для синтетического каучука соответствует интервалу 332.5–335.1°C, что более чем на 100°C выше натурального полиизопрена. Таким образом, натуральный каучук содержит около 1% легколетучих соединений, которых нет в синтетическом аналоге. Температура $T_5$, соответствующая снижению массы образца на 5%, для всех рассмотренных полимеров находится в достаточно узком интервале 352.4–353.6°C.

При минимальной среди рассмотренных полимеров температуре (387.6°C) с максимальной скоростью (39.6 %·мин$^{-1}$) разлагается полиизопрен, полученный на гадолиниевом катализаторе. С минимальной среди анализируемого полиизопрена скоростью (29.7 %·мин$^{-1}$) происходит термическое разложение основной массы натурального каучука (см. таблицу). Как следствие, масса остатка полимерного образца при нагреве до 400°C имеет минимальное значение (37%) для полиизопрена, полученного на гадолиниевом катализаторе. При нагреве образцов до 600°C наиболее низкое значение массы остатка характерно для натурального каучука (0.05%). Наличие остатков катализатора, антиагломератора и других термически устойчивых соединений обусловливает остаток при нагреве синтетического полиизопрена до 600°C в количестве 0.26–1.74%, причем наименьшей величиной этого показателя характеризуется неодимовый катализатор.

Температурные характеристики процесса стеклования полиизопрена практически не зависят от используемой каталитической системы, но для натурального каучука температура этого физического перехода незначительно смещена в область более низких температур.

Параметры твердости поверхности при микроиндентировании синтетических каучуков имеют сопоставимые величины (твердость по Мартенсу 0.17–0.19 МПа, модуль упругости 6–7.1 МПа). Натуральный каучук характеризуется большей микротвердостью поверхности (твердость по Мартенсу 0.34 МПа) и модулем упругости (11.4 МПа).

## Выводы

Крупнотоннажное производство синтетического каучука с использованием малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на стадиях формирования каталитических систем обеспечивает получение полиизопрена, для которого в ряду катализаторов титановый–неодимовый–гадолиниевый последовательно увеличивается содержание *цис*-1,4-звеньев согласно значениям 96.3%–97.5%–99%, при этом лантаноидные катализаторы не производят макромолекулы, содержащие *транс*-1,4-звенья. Средние молекулярные массы увеличиваются в ряду каталитических систем титановая–неодимовая–гадолиниевая без существенного изменения коэффициента полидисперсности, что, очевидно, обусловлено соответствующим ростом константы скорости реакции роста полимерной цепи. Показано, что натуральный каучук по сравнению с синтетическими аналогами характеризуется минимальным содержанием термически устойчивых соединений (при нагреве до 600°C), что обусловлено отсутствием остатков катализаторов, а также более высокими показателями микротвердости поверхности и наличием около 1% легколетучих соединений.

## Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высше-

го образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027).

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

И. Ш. Насыров, Д. А. Жаворонков, О. К. Шурупов участвовали в формировании концепции, сборе и анализе экспериментальных данных, написании текста, утверждении окончательного варианта статьи по разделам, описывающим проведение полимеризации изопрена в условиях промышленного производства; В. А. Васильев участвовал в сравнительном анализе молекулярных характеристик синтетического полиизопрена, полученного на различных каталитических системах, и натурального каучука, провел сбор литературных данных, сформулировал основные выводы статьи; Е. М. Захарова, В. П. Захаров провели исследования полимерных образцов методом термического анализа, гельпроникающей хроматографии, микротвердости, обобщили полученные результаты, участвовали в формулировке выводов статьи.

### Информация об авторах

*Насыров Ильдус Шайхитдинович*, к.х.н., заместитель генерального директора по развитию (по науке) ОАО «Синтез-Каучук»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8273-3651

*Жаворонков Дмитрий Александрович*, генеральный директор ОАО «Синтез-Каучук»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1301-3121

*Шурупов Олег Константинович*, директор по производству ООО «ТАУ НефтеХим»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3641-3547

*Захарова Елена Михайловна*, к.х.н., с.н.с. ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5266-4026

*Васильев Валентин Александрович*, д.х.н., профессор кафедры нефтехимического синтеза Нижнекамского химико-технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3905-735X

*Захаров Вадим Петрович*, д.х.н., профессор ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5997-1886

### Список литературы

[1] *Liu N., Wang S., Yang J., Tian X., Tian M.* Study on microstructure and dynamic performance of novel isoprene rubber synthesized with homogeneous rare-earth catalyst system // Adv. Mat. Research. 2012. V. 509. P. 171–176. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.509.171

[2] *Wang Z., Wen Z., Li X., Yu J., Liu X.* Synthesis of cis-1,4-polyisoprene with Al-Ti catalysts modified by different electron donor reagent // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. N 1. ID 44357. https://doi.org/10.1002/app.44357.

[3] *Lia G.-L., Rena C.-Y., Donga W.-M., Jianga L.-S., Zhanga X.-Q., Wanga F.-S.* A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.). 2010. V. 28. N 2. P. 157–164. https://doi.org/10.1007/s10118-010-8238-3

[4] *Friebe L., Nuyken O., Obrecht W.* Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // Adv. Polym. Sci. 2010. V. 204. N 1. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094

[5] *Levkovskaya E. I., Vasil'ev V. A., Bubnova S. V., Tsypkina I. M.* The physicomechanical characteristics of polyisoprene produced using a catalyst based on gadolinium chloride solvate //Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 43. N 11. P. 9–12.

[6] *Захаров В. П., Улитин Н. В., Терещенко К. А., Захарова Е. М.* Турбулентные технологии при синтезе полидиенов на каталитических системах Циглера–Натта. Уфа: Башкир. энциклопедия, 2018. С. 145–167.

[7] *Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М.* Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-*цис*-полиизопрена // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 69–75. https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139 [*Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Berlin A. A., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A., Zakharova E. M.* Kinetic inhomogeneity of titanium- and neodymium-based catalysts for the production of cis-1,4-polyisoprene // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. N 2. P. 300–305. https://doi.org/10.1134/S199079311502013X].

[8] *Мингалеев В. З. Захаров В. П., Ионова И. А., Берлин Ал. Ал., Монаков Ю. Б.* Влияние гидродинамического воздействия при формировании титанового катализатора in situ на неоднородность активных центров полимеризации бутадиена // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 91–96 [*Mingaleev V. Z., Zakharov V. P., Ionova I. A., Berlin Al. Al., Monakov Yu. B.* Hydrodynamic effect on the

heterogeneity of active sites of butadiene polymerization upon formation of titanium catalyst in situ // Russ. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 2. N 4. P. 657–662. https://doi.org/10.1134/S1990793108040258].

[9] *Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Захаров В. П., Мингалеев В. З., Монаков Ю. Б.* Повышение активности титанового катализатора полимеризации изопрена за счет совершенствования стадии формирования активных центров // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 8. С. 1373–1376 [*Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Monakov Yu. B.* Enhancement of the activity of the titanium catalyst for isoprene polymerization by improving the step of active site formation // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 8. P. 1434–1437. https://doi.org/10.1134/S1070427211080258].

[10] *Захаров В. П., Мингалеев В. З., Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Захарова Е. М.* Повышение активности неодимового катализатора для синтеза стереорегулярного полиизопрена // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 965–968 [*Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Zakharova E. M.* Enhancement of the activity of a neodymium catalyst for the synthesis of stereoregular polyisoprene // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 6. P. 945–948. https://doi.org/10.1134/S1070427212050183].

[11] *Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С.* Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. С. 89–97.

[12] *Солтмен У.* Стереорегулярные каучуки. М.: Мир, 1981. С. 325.

[13] Пат. РФ 2645160 (опубл. 2018). Способ получения титанового катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и *цис*-1,4-изопреновый каучук, полученный на этом катализаторе.

[14] Пат. РФ 2526981 (опубл. 2014). Способ получения сольвата хлорида неодима с изопропиловым спиртом для неодимового катализатора полимеризации изопрена.

[15] Пат. РФ 2693474 (опубл. 2019). Способ получения лантаноидного катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и *цис*-1,4-полиизопрен, полученный на этом катализаторе.