

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 2

УДК 54-126:542.97:547.315.2:547-386:678

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ СОЛЕЙ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ

© Е. С. Новикова*, Е. И. Левковская**, Е. Е. Сендерская,
Г. Г. Чернявский, Т. С. Белорукова

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,
198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1
E-mail: *e.novikova@fgupniisk.ru; **e.levkovskaya@fgupniisk.ru

Поступила в Редакцию 6 октября 2022 г.

После доработки 1 августа 2023 г.

Принята к публикации 1 августа 2023 г.

*Исследована координационная полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем Циглера–Натта на основе смеси солей неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты при мольных соотношениях неодим/гадолиний 25/75, 50/50, 75/25. Выявлено, что эти каталитические системы проявляют высокую активность, равную активности каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в полимеризации изопрена при соотношениях неодим/гадолиний, указанных выше. Изучено влияние этих соотношений на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров и их микроструктуру. Определены кинетические параметры процесса полимеризации изопрена с использованием каталитических систем на основе смеси солей неодима и гадолиния. Показана возможность использования таких систем в синтезе стереорегулярного *цис*-1,4-полиизопрена с оптимальным уровнем молекулярных масс.*

Ключевые слова: координационная полимеризация; катализаторы Циглера–Натта; *цис*-1,4-полиизопрен, бис-(2-этилгексил)фосфат неодима; бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния

DOI: 10.31857/S0044461823020068; EDN: OUKYNU

Эффективность неодимовых катализаторов в синтезе стереорегулярного полиизопрена стимулирует проведение исследований, направленных на расширение круга редкоземельных каталитических систем для полимеризации диенов. В частности, интерес представляют катализаторы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в связи с перспективностью их использования в промышленном производстве стереорегулярных изопреновых каучуков. В ФГУП «НИИСК» была разработана гомогенная каталитическая система, высокоэффективная в полимеризации изопрена и отличающаяся от используемого в промышленности гетерогенного катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима более простой технологией синтеза [1]. Дело в том, что полиизопрен на фосфатных системах получается с такими же параметрами, как и на хлоридной системе, причем технология синтеза катализатора легче, так как не требует

охлаждения до низких минусовых температур. При этом бис-(2-этилгексил)фосфат неодима — один из основных компонентов катализатора — синтезируется в одну стадию всего за 2 ч (в отличие от синтеза спиртового сольвата хлорида неодима, синтез которого происходит в две стадии и занимает 12 ч). Кроме того, время формирования фосфатного катализатора составляет 3 ч, а время формирования сольватного гетерогенного катализатора — 15 ч. Данная каталитическая система позволяет получать полиизопрен с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 97%, а единственным нарушением однородности микроструктуры полимера являются 3,4-звенья.

Поскольку основным компонентом каталитической системы является неодимовая соль бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, синтезируемая из достаточно дорогого продукта Nd_2O_3 , актуальным становится поиск более доступных каталитических

систем на основе других редкоземельных элементов, обладающих высокой активностью в синтезе изопренового каучука, не уступающего полиизопрену, синтезированному с использованием каталитических систем на основе неодимовых солей, и превосходящего последний по техническим характеристикам. В качестве редкоземельного компонента каталитической системы представляет интерес бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния, синтезируемый из Gd_2O_3 , цена на который значительно ниже стоимости оксида неодима.*

Известно, что каталитический комплекс, содержащий в качестве редкоземельного компонента бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния (ЭФГГ), значительно уступает по активности неодимовым катализаторам аналогичного состава и дает полиизопрен с более широким молекулярно-массовым распределением (ММР); однако полимеры, полученные в его присутствии, характеризуются высокой *цис*-стереорегулярностью и содержат до 98.5% *цис*-1,4-звеньев [2].

Цель работы — изучение возможности замены редкоземельного компонента каталитической системы на смесь солей неодима и гадолиния, а также исследование зависимости его активности и стереоселективности получаемого полиизопрена от состава смеси солей.

Экспериментальная часть

Полимеризацию и все операции по подготовке растворителей, мономера и компонентов катализатора осуществляли в условиях, исключающих попадание в реакционную систему следов влаги и воздуха. В качестве инертного газа использовали аргон (массовое содержание основного вещества не менее 99.998%, ТУ 6-21-12-94, ООО «Сканд-Газ»). Синтез бис-(2-этилгексил)фосфата неодима (ЭФГН) осуществляли по методу, описанному в [3], а синтез ЭФГГ — методом, описанным в [4]. Смеси неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (далее «смешанные» соли) осуществляли аналогично одностадийному методу получения солей индивидуальных редкоземельных элементов (моносоей). Этот способ заключается в прямом взаимодействии в *n*-гексане (х.ч., АО «ЭКОС-1») оксидов Nd_2O_3 (массовая доля Nd не менее 99.9%, ООО «Стигма») и Gd_2O_3 (массовая доля гадолиния не менее 99.9%, ООО «НПФ Невский химик») с бис-(2-этилгексил)фосфорной

кислотой (массовая доля основного вещества не менее 95%, Acros Organics) в присутствии активатора — 25 мас%-ного водного раствора $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч., ООО «НПФ Невский химик») и 1,2-пропиленгликоля (х.ч., АО «ЭКОС-1»), обеспечивающего снижение динамической вязкости раствора. Органическую фракцию после отстаивания отделяли от образовавшейся воды простой декантацией без дополнительной осушки.

Для синтеза катализаторов смеси из моносоей неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты готовили в стеклянных реакторах, снабженных магнитной мешалкой, пенициллиновой пробкой и закручивающейся гайкой в атмосфере аргона, путем последовательного добавления расчетного количества каждой соли и перемешивания полученной смеси в течение 1 ч перед добавлением остальных компонентов каталитической системы.

Помимо смеси бис-(2-этилгексил)фосфатов редкоземельных элементов каталитическая система содержит: алкилирующий агент (триизобутилалюминий, массовая доля основного вещества не менее 96%, Akzo Nobel); хлорирующий агент (диизобутилалюминий хлорид, массовая доля основного вещества не менее 98%, Alfa Aesar); диеновый углеводород (пиперилен, массовая доля основного вещества не менее 97%, ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод»). Катализатор готовили путем последовательного смешения при комнатной температуре его компонентов с последующей выдержкой в течение 24 ч при 20°C по методике, описанной в [5].

В качестве мономера использовали изопрен (массовая доля основного вещества не менее 97%, ПАО «Нижнекамскнефтехим»), который очищали непосредственно перед проведением полимеризации методом двойной перегонки: первый раз при атмосферном давлении, второй раз осушенный над Al_2O_3 (массовая доля основного вещества не менее 97.4%, ч., АО «ЛенРеактив») изопрен перегоняли в сосуд Шленка в токе аргона в присутствии раствора триизобутилалюминия в толуоле концентрацией 1 моль·л⁻¹ из расчета 1 мл на 100 мл мономера. В качестве растворителя полимеризации изопрена использовали *n*-гексан, предварительно осушенный прокаленным Al_2O_3 и перегнанный в сосуд Шленка в атмосфере аргона с раствором триизобутилалюминия в толуоле концентрацией 1 моль·л⁻¹ из расчета 1 мл на 100 мл растворителя. Полимеризацию проводили при температуре 50°C в стеклянных ампулах емкостью 100 мл при концентрациях изопрена и катализатора в реакционной среде 1.5 и 1.5·10⁻⁴ моль·л⁻¹ соответственно.

Исследование кинетики полимеризации проводили при концентрациях изопрена и катализатора в ре-

* URL: <https://ise-metal-quotes.com/?l=en> / сайт Института редких земель и стратегических металлов АГ — ISE [Швейцария], 2022 (дата обращения: 19.08.2022).

акционной среде 1.5 и $3 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ соответственно. Полимеризацию прерывали введением нескольких миллилитров этилового спирта (массовая доля основного вещества не менее 96.2%, ООО «Кировский БиохимЗавод»). Полимеры выделяли, обрабатывая полимеризат двукратным избытком этилового спирта, содержащего 0.6 мас% агидола-1 (массовая доля основного вещества 99.8%, ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод») на полимер. Сушили полимер при комнатной температуре. Конверсию мономера определяли гравиметрическим методом.

Кинетические параметры процесса полимеризации и концентрацию активных центров рассчитывали с помощью кинетического метода. Начальную скорость полимеризации (V_p) в общем виде определяли как

$$V_p = -\frac{dc_M}{dt} = k_p c_a^n c_M^m, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости полимеризации, c_a — концентрация активных центров катализатора (моль·л $^{-1}$), n — порядок реакции по катализатору, c_M — концентрация мономера (моль·л $^{-1}$), m — порядок реакции по мономеру.

Скорость полимеризации определяли по наклону начальных прямолинейных отрезков кинетических кривых.

Число активных центров рассчитывали следующим образом:

1. Количество образующихся в процессе полимеризации полимерных цепей N определяли по формуле

$$N = \frac{c_M \cdot y \cdot 68}{c_K M_n \cdot 100}, \quad (2)$$

где c_M — концентрация мономера (моль·л $^{-1}$), y — конверсия мономера (%), 68 — молярная масса изопрена (г·моль $^{-1}$), c_K — концентрация редкоземельных элементов в каталитической системе (моль·л $^{-1}$), M_n — среднечисленная молекулярная масса.

2. Строили графическую зависимость величины числа полимерных цепей N от конверсии мономера, которая в исследуемом процессе носит прямолинейный характер. Экстраполяция графической зависимости к нулевой конверсии изопрена позволяет определить число активных центров каталитической системы.

Молекулярные характеристики полиизопрена определяли методом гельпроникающей хроматографии на гель-хроматографе компании Waters системы Breeze, насос Waters 1525, инжектор Waters 717, рефрактометр Waters 2414. Использовали набор стирогелевых колонок: 2HR, 4HR, 5HT (компания

Waters), делящих молекулы в диапазоне молекулярных масс соответственно 500–20 000, 5000–500 000, 50 000–4·10 6 . В качестве элюента применяли толуол (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), элюирование проводили при температуре 35°C.

Содержание структурных звеньев в синтетическом полиизопрене рассчитывали по спектрам ЯМР на ядрах ^{13}C , полученным на спектрометре ЯМР Spectrospin AM-500 компании Bruker при частотах 500.14 МГц для ядра ^{13}C , внутренний стандарт — CDCl_3 [массовая доля основного вещества 99.9%, АО «РНЦ Прикладная химия (ГИПХ)»] (рис. 1).

Обсуждение результатов

Скорость протекания реакции при синтезе «смешанных» солей значительно выше, чем при получении моносоей редкоземельных элементов. Через 5 мин после загрузки Nd_2O_3 и Gd_2O_3 в реактор реакционная смесь становится прозрачной, что свидетельствует о завершении процесса образования «смешанной» соли неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, в то время как на синтез моносоей требуется не менее 30 мин.

На основе полученных индивидуальных солей неодима и гадолиния, а также «смешанных» солей этих металлов были синтезированы катализаторы, использованные в полимеризации изопрена. Все исследованные каталитические системы являются гомогенными. Каталитическая система на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в 2 раза активнее катализатора на основе бис-(2-этилгексил)фосфата гадолиния, а каталитические системы на основе «смешанных» солей проявляют активность, равную активности неодимовой системы, независимо от содержания гадолиния в «смешанной» соли (табл. 1). Синтезированные полимеры характеризуются близкими величинами молекулярных масс. Значения коэффициента полидисперсности $\text{цис-1,4-полиизопрена}$ изменяются прямо пропорционально содержанию гадолиния в соли. Микроструктура образцов, синтезированных с использованием «смешанных» солей редкоземельных элементов, близка к полиизопрену, полученному на неодимовой каталитической системе, но с увеличением концентрации гадолиния в каталитической системе наблюдается тенденция к снижению содержания 3,4-звеньев (табл. 1).

Была исследована кинетика полимеризации изопрена с использованием катализаторов на основе «смешанных» солей неодима и гадолиния (рис. 2, а). Кинетические параметры каталитической системы на основе «смешанных» солей сопоставимы со значени-

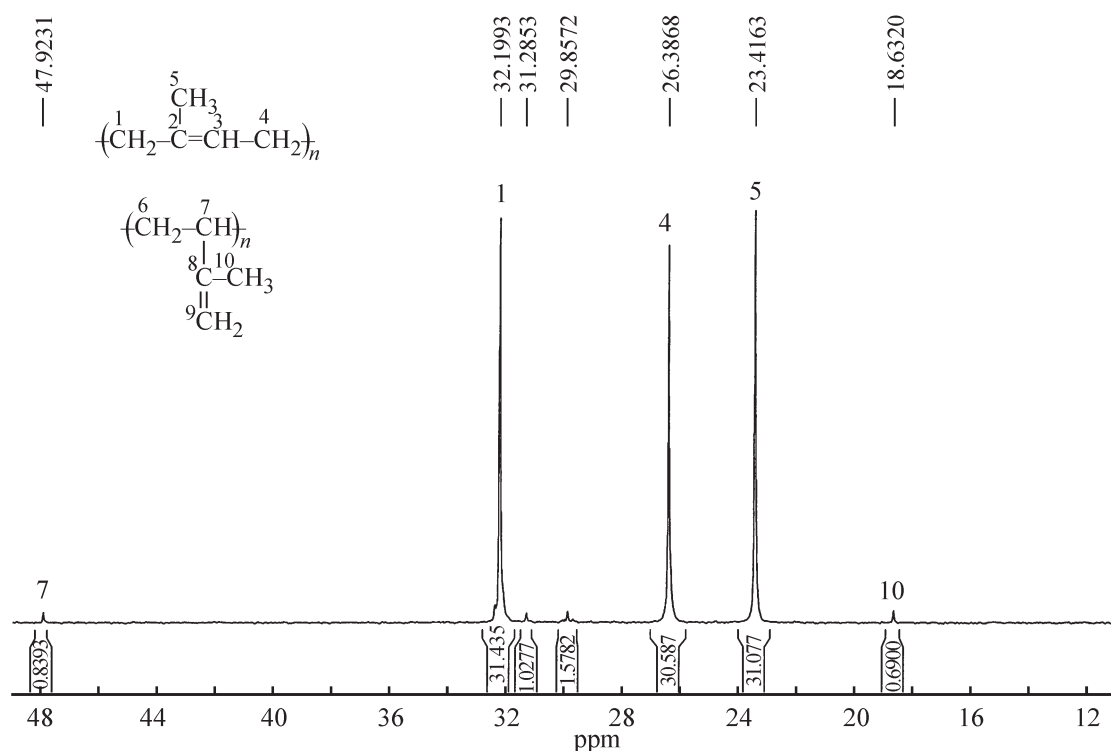


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр (алифатическая часть) *цис*-1,4-полиизопрена, синтезированного с использованием каталитической системы следующего состава: 1 моль «смешанной» соли неодима и гадолиния *бис*-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (молярная доля гадолиния в соли 75%), 20 моль пиперилена, 9 моль триизобутилалюминия и 2.7 моль диизобутилалюминий хлорида.

ями, полученными при использовании неодимовой каталитической системы, и значительно выше показателей гадолиниевой системы (рис. 2, а, б; табл. 2).

Следующая серия опытов была проведена с использованием индивидуальных готовых алкилфосфатов гадолиния и неодима, из которых были приготовлены смеси солей с таким же соотношением редкоземельных элементов, как и в предыдущих испытаниях. На основе этих смесей были синтезированы катализаторы, использованные в полимеризации

изопрена. В этом случае наблюдаются те же самые закономерности: катализаторы на основе смесей алкилфосфатов редкоземельных элементов проявляют активность, равную активности неодимового катализатора; синтезируемые полимеры по микроструктуре и молекулярным характеристикам приближаются к «неодимовому» полиизопрену (табл. 3). Следует отметить, что исследованные образцы «редкоземельного» полиизопрена не содержат гель-фракции независимо от природы металла в составе катализатора.

Таблица 1

Зависимость свойств полиизопрена от содержания гадолиния в составе катализатора

Показатель	Содержание Gd, мол%				
	100	75	50	25	0
Конверсия изопрена за 30 мин, %	38.8	79.3	80.4	79.8	78.7
$M_n \cdot 10^{-3}$	318	348	350	387	357
M_w/M_n	4.8	3.5	3.5	3.3	3.3
Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	98.1	97.8	96.9	96.8	96.5
Содержание 3,4-звеньев, %	1.9	2.2	3.1	3.2	3.5

Примечание. M_n — среднечисленная молекулярная масса, M_w — среднемассовая молекулярная масса, M_w/M_n — коэффициент полидисперсности.

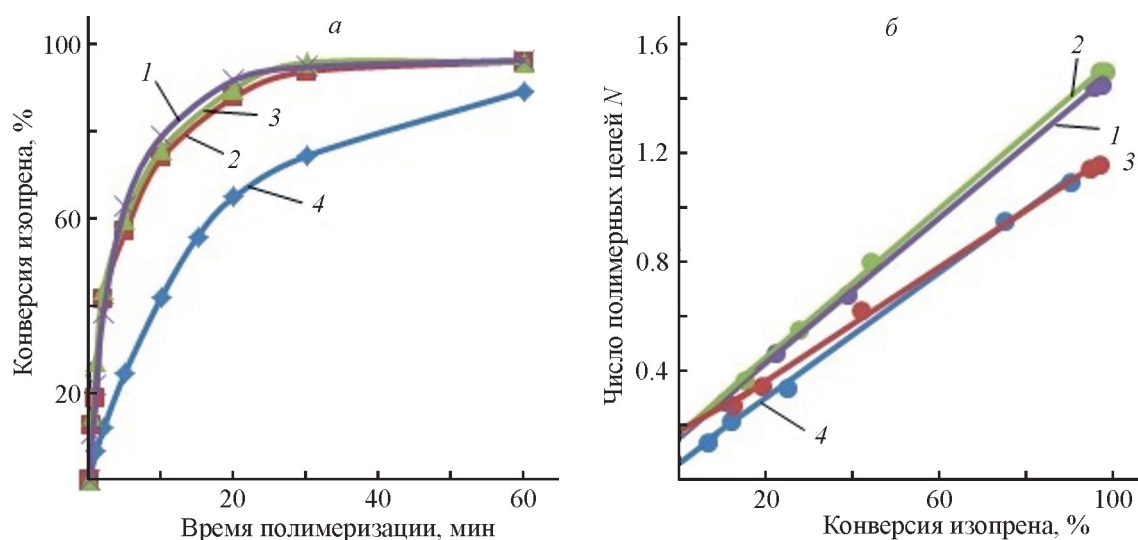


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации изопрена (а) и зависимость числа полимерных цепей от конверсии изопрена (б) при содержании гадолиния в «смешанной» соли (мол%): 1 — 0, 2 — 25, 3 — 75, 4 — 100.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации изопрена в зависимости от содержания гадолиния в катализаторе

Кинетический параметр	Содержание Gd, мол%			
	100	75	25	0
Скорость полимеризации $V_p \cdot 10^2$, моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ мин $^{-1}$	9.4	31.6	33.5	32.3
Число активных центров n_a , %	6	16	18	16

Следовательно, смесь солей гадолиния и неодима может быть получена как предварительно из оксидов этих металлов на стадии синтеза солей, так и непосредственно смешением индивидуальных алкилфосфатов гадолиния и неодима при синтезе катализатора [5].

Известно, что бис-(2-этилгексил)фосфорная кислота, используемая для синтеза солей неодима и га-

долиния, в углеводородных растворах существует преимущественно в виде димера (см. схему, а), а также может образовывать ассоциаты более высокого порядка [6–8]. Бис-(2-этилгексил)фосфат неодима также характеризуется ассоциированными мостичными структурами, которые образованы с участием донора электронов — кислорода кислотных остатков (см. схему, б) [6]. Можно предположить, что повы-

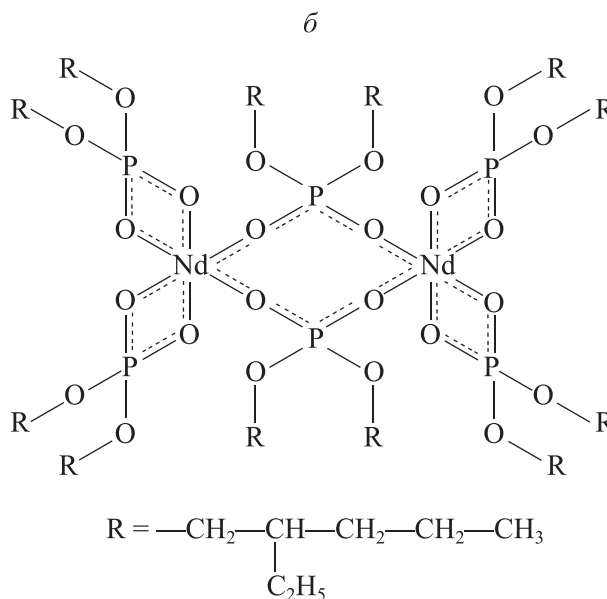
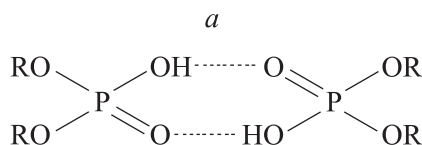
Таблица 3

Молекулярные характеристики и микроструктура полимеров, полученных с помощью каталитических систем на основе «смешанных» солей

Содержание РЗЭ в смеси NdA ₃ + GdA ₃ , мол%		Конверсия изопрена за 30 мин, %	Содержание цис-1,4-звеньев, %	Содержание 3,4-звеньев, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Nd	Gd					
0	100	42.0	98.2	1.8	303	4.6
25	75	83.7	97.5	2.5	373	3.3
50	50	91.2	97.0	3.0	368	3.3
75	25	92.7	96.9	3.1	374	3.2
100	0	84.2	96.7	3.3	396	3.0

Примечание. А — кислотный остаток бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, M_n — среднечисленная молекулярная масса, M_w — среднемассовая молекулярная масса, M_w/M_n — коэффициент полидисперсности.

Димер *бис*-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (*а*), бинарный комплекс *бис*-(2-этилгексил)фосфата неодима с мостичным кислородом (*б*)



шенная активность смесевых каталитических систем по сравнению с активностью гадолиниевой системы и приближение молекулярных характеристик и микроструктуры синтезированных образцов полиизопрена к «неодимовому» полиизопрену объясняется образованием смешанных ассоциатов соединений неодима и гадолиния, участвующих в образовании активных центров каталитических систем на основе «смешанных» солей.

Выводы

Таким образом, катализаторы, содержащие «смешанные» *бис*-(2-этилгексил)фосфаты неодима и гадолиния, по активности сопоставимы в полимеризации изопрена с неодимовым катализатором, а полимеры, синтезируемые с применением таких катализаторов, по молекулярно-массовым характеристикам и микроструктуре приближаются к «неодимовому» полиизопрену. Такое поведение смесевых катализаторов в полимеризации изопрена, по-видимому, обусловлено возможностью образования смешанных ассоциатов соединений неодима и гадолиния.

Благодарности

Авторы благодарят старшего научного сотрудника института Л. В. Агibalову и старшего научного сотрудника Е. Ю. Маретину за помощь в изучении молекулярно-массовых характеристик полиизопрена, а также Л. В. Осетрову за исследование микро-

структуры полимерных образцов методом ЯМР-спектроскопии.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. С. Новикова и Е. И. Левковская синтезировали каталитические системы, провели полимеризацию изопрена, осуществили обработку экспериментальных данных и их интерпретацию; Е. Е. Сендерская анализировала данные по микроструктуре и молекулярным характеристикам полученных полиизопренов; Г. Г. Чернявский участвовал в постановке задачи и интерпретации результатов по полимеризации изопрена; Т. С. Белорукова осуществляла синтез *бис*-(2-этилгексил)фосфатов неодима и гадолиния, проводила анализ исходных компонентов каталитических систем, участвовала в обобщении полученных результатов.

Информация об авторах

Новикова Екатерина Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1211-5679>
Левковская Екатерина Игоревна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7249-5362>

Сендерская Евгения Евгеньевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3348-4411>

Чернявский Григорий Геннадьевич

AuthorID: https://elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=758785

Белорукова Татьяна Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6564-2918>

Список литературы

- [1] Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дьячкова Е. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 8–11 [Bubnova S. V., Bodrova V. S., D'yachkova E. S., Drozdov B. T., Vasil'ev V. A. The polymerisation of isoprene with catalysts based on neodymium 2-ethylhexyl phosphate // Int. Polym. Sci. Technol. 2014. V. 41. N 9. P. 9–12. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100903>].
- [2] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 12 [Levkovskaya E. I., Bubnova S. V., Bodrova V. S., Drozdov B. T., Vasil'ev V. A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2014. V. 41. N 9. P. 13–17. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100904>].
- [3] Пат. РФ 2352585 (опубл. 2009). Способ получения диалкилфосфатов редкоземельных элементов — компонентов катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.
- [4] Пат. РФ 2540083 (опубл. 2015). Способ получения раствора диалкилфосфата гадолиния — компонента катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.
- [5] Пат. РФ 2660414 (опубл. 2018). Способ получения катализатора полимеризации изопрена.
- [6] Jenson M. P., Chiarizia R., Urban V. Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic and -dithiophosphinic acids in toluene // Solvent Extraction Ion Exchange. 2001. V. 19. N 5. P. 865–884.
- [7] Каранкевич Е. Г., Куваева З. И., Микулич А. В. Экстракция L-пролина ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Весці НАН Беларусі. 2009. № 4. С. 45–49.
- [8] Sanchez J. M., Hidalgo M., Salvado V., Valiente Et. M. Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane // Solvent Extraction Ion Exchange. 1999. V. 17. N 3. P. 455–474.