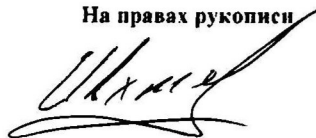


0- 800615

На правах рукописи



АХМЕТОВ ИЛЬДАР ГУМЕРОВИЧ

**СИНТЕЗ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА И ЛИТИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ОАО "Нижнекамскнефтехим" и федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты: **Захаров Вадим Петрович**

доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный
университет», проректор по научной работе, г. Уфа

Кутырев Геннадий Андреевич

доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов, г. Казань

Яковлев Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, главный научный сотрудник
лаборатории металлоорганического катализа. г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «19» июня 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Автореферат разослан 23 04 2013 г.

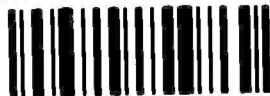
Ученый секретарь

диссертационного совета

Черешова

Е.Н. Черешова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



832220

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Крупнотоннажные производства полибутадиена и полиизопрена являются важной составляющей мировой промышленности синтетического каучука. Наибольшую популярность при получении каучуков на основе бутадиена-1,3 и изопрена приобрели процессы полимеризации под действием анионно-координационных и анионных каталитических систем. Металлокомплексные катализаторы, как правило, применяются для получения полиизопрена и полибутадиена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев. Близкая к совершенной микроструктура стереорегулярных диеновых каучуков существенным образом повышает прочностные и динамические свойства резин на их основе, что делает *цис*-1,4-полибутадиен и *цис*-1,4-полиизопрен незаменимыми в шинной промышленности. Основным типом диеновых эластомеров, получаемых с использованием анионных иницирующих систем, является полибутадиен со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев, область применения которого – производство резино-технических изделий (РТИ) и модификация пластиков с целью придания композициям ударной вязкости.

Модернизация существующих и создание новых технологий шин, РТИ и ударопрочных пластических масс сопровождается повышением и расширением требований к характеристикам диеновых каучуков: высокая линейность полимерных цепей, узкое молекулярно-массовое распределение, заданная микроструктура, отсутствие олигомеров и гель-фракции. Существующие технологии производства диеновых каучуков не могут в полной мере обеспечить получение полимеров с требуемыми характеристиками.

Одним из возможных решений указанной проблемы является модификация каталитических систем, используемых при полимеризации. Данное направление приобретает закономерный интерес, так как позволяет эффективно управлять параметрами синтезируемых каучуков в рамках существующего технологического оформления производств. В этой связи работа, посвященная исследованию и оптимизации процессов полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена под действием модифицированных каталитических систем с целью получения *цис*-1,4-полибутадиена, *цис*-1,4-полиизопрена и полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев, обладающих улучшенным комплексом свойств, и использованию полученных результатов на действующих крупнотоннажных производствах синтетических каучуков, имеет важное хозяйственное значение и, несомненно, является актуальной.

Цель работы. Синтез диеновых каучуков путем полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в инертных углеводородных растворителях с использованием новых, модифицированных каталитических систем на основе соединений неодима и лития. Определение условий полимеризации, обеспечивающих получение полидиенов с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование основных закономерностей процессов анионно-координационной полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений неодима, модифицированных алкилалюмоксанами, и анионной полимеризации бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированной полифункциональными алкоголями натрия и магния.

2. Установление механизма полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена под действием изучаемых модифицированных каталитических систем.

3. Выбор оптимальных условий, обеспечивающих получение диеновых каучуков с заданной макро- и микроструктурой, отсутствием олигомеров и гелевой фракции.

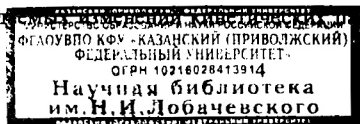
4. Изучение физико-механических свойств вулканизатов на основе образцов стереорегулярных диеновых каучуков и характеристик ударопрочного полистирола, модифицированного полибутадиеном со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев.

5. Использование полученных закономерностей для разработки промышленного производства полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев методом анионной полимеризации под действием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголями натрия и магния. Получение и испытание промышленных партий полибутадиена при производстве ударопрочного полистирола.

Научная новизна. Установлены кинетические закономерности процессов анионно-координационной полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений неодима, модифицированных алкилалюмоксанами, и анионной полимеризации бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированной полифункциональными алкоголями натрия и магния. Определены особенности формирования микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров в зависимости от условий синтеза, содержания компонентов изучаемых каталитических систем.

Впервые осуществлена замена пиррофорного алкилалюминийгалогенида на стабильный гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК) для галоидирования неоеканоата неодима, используемого при получении анионно-координационной каталитической системы. Показано, что стереорегулярная полимеризация бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе неоеканоата неодима протекает преимущественно на двух типах активных центров, различающихся реакционной способностью, стабильностью, вероятностью ограничения растущей цепи и стереоспецифичностью. Установлены условия формирования модифицированной каталитической системы, позволяющие целенаправленно изменять соотношение различных активных центров.

Показано, что модификация каталитических систем на основе соединений неодима алкилалюмоксанами приводит к изменению доли активных центров относительно введенного неодима и/или эффективной константы роста полимерных цепей. Характер наблюдений, кинетических параметров определяется природой



заместителей неодима, содержанием модификатора, объемом алкильного заместителя алкилалюмоксана и концентрацией галогенирующего агента.

Установлено, что процесс полимеризации бутадиена-1,3 под действием модифицированных каталитических систем на основе соединений неодима и лития может протекать как с образованием макромолекул только линейной структуры, так и включать реакции передачи цепи на полимер. Определены условия образования разветвленных макромолекул полибутадиена. При полимеризации изопрена реакции передачи цепи на полимер характерны во всех рассмотренных случаях.

Практическая ценность. Разработан процесс получения *цис*-1,4-полибутадиена с использованием модифицированной каталитической системы на основе неodeканаота неодима, обеспечивающий высокую начальную скорость полимеризации и получение полимера с улучшенными молекулярно-структурными характеристиками ($M_n=(130-160)\times 10^3$ г/моль; $M_w/M_n=2,2-2,5$; содержание *цис*-1,4-звеньев – не менее 96%).

Разработан процесс получения *цис*-1,4-полиизопрена под действием модифицированной каталитической системы на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима, обеспечивающий высокую скорость полимеризации и получение полиизопрена с улучшенными характеристиками ($M_n = (300-350)\times 10^3$ г/моль, $M_w/M_n = 2,5-3,5$, содержание *цис*-1,4-звеньев не менее 97%, отсутствием гель-фракции и олигомеров).

Разработан процесс получения полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев с использованием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния. Полученные в работе результаты использованы при создании исходных данных для проектирования промышленного производства бутадиенового каучука на литиевом катализаторе мощностью 50 000 тонн/год. На основании разработанных исходных данных в 2007 году на ОАО «Нижекамскнефтехим» введена в эксплуатацию промышленная установка по получению полибутадиена методом анионной полимеризации в растворе (СКД-Л) мощностью 50 000 тонн/год. В настоящее время установка успешно эксплуатируется, качественные характеристики каучука соответствуют лучшим зарубежным аналогам.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль на всех этапах исследования – в постановке конкретных задач исследования, планировании и проведении ключевых экспериментов, обсуждении и оформлении полученных результатов. Соавторы принимали участие в проведении некоторых экспериментов, обсуждении полученных результатов и внедрении практических рекомендаций в промышленное производство.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на следующих научных конференциях: на VI, VII международных конференциях по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия», Нижнекамск 2002, 2005 гг.; на Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения», Казань 2003 г; на

международной конференции по каучуку и резине, Москва 2004 г.; на VI международной научной конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела", г. Уфа, 2005 г.; на XIV международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия", г. Уфа 2006 г.; на IV Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку", г. Москва 2007 г.; на XIII, XIV, XV, XVI, XVII и XVIII международных научно-практических конференциях "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", г. Москва 2007-2012 гг., на второй Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина-2010» (г. Москва, 2010).

Публикации. По материалам исследования опубликовано 55 работ, из них 27 статей в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы 21 доклада на всероссийских и международных конференциях, получено 7 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 3 глав, посвященных обсуждению результатов, выводов, списка литературы и приложения; содержит 379 страниц машинописного текста, 41 таблицу и 100 рисунков, список литературы из 570 наименований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.т.н., профессору Аминовой Г.А. за помощь и поддержку при выполнении работы, д.х.н. Козлову В.Г. и д.х.н., профессору Давлетбаевой И.М. за участие в обсуждении результатов работы и ценные советы, к.ф.-м.н. Махиянову Н. за критические замечания и конструктивные предложения и коллективу исследовательской лаборатории эластомеров НТЦ ОАО «НКНХ» за помощь, оказанную при выполнении экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез *цис*-1,4-полибутадиена с использованием модифицированной каталитической системы на основе неодаканоата неодима

1.1 Исследование процесса стереорегулярной полимеризации бутадиена-1,3

Наибольшее распространение в качестве галондирующих агентов каталитических систем на основе неодаканоата неодима получили алкилалюминийхлориды. Эти соединения пирофорны, имеют высокую стоимость, неустойчивы к влаге и кислороду. Нами впервые было использовано доступное, дешевое, малотоксичное и негорючее вещество – гексахлор-*п*-ксилол (ГХПК). Модификацию системы – неодаканоат неодима (НН) – диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ) – гексахлор-*п*-ксилол осуществляли введением метилалюмоксана (МАО). Известно, что лигандное окружение центрального атома каталитического комплекса определяет его основные характеристики. Поэтому исследования, проводимые на начальном этапе, были направлены на изучение влияния модификатора при различной концентрации галогена.

При полимеризации бутадиена-1,3 под действием контрольной и модифицированной систем зависимость конверсии от времени полимеризации является характер-

ной для подобных процессов. На начальном этапе полимеризации происходит интенсивное увеличение конверсии, затем при исчерпании мономера в системе процесс замедляется (рис. 1). Увеличение соотношения Cl:Nd от 1,4 до 2,4 не приводит к существенному изменению характера конверсионных зависимостей, однако при прочих равных условиях наблюдается повышение конверсии мономера. Дальнейшее увеличение Cl:Nd до 4,0 вызывает понижение выхода полимера.

Введение метилалюмоксана в каталитические системы с соотношением Cl:Nd от 1,4 до 2,4 позволяет увеличить конверсию мономера. При этом нельзя не отметить, что относительное повышение конверсии при одинаковом времени полимеризации для стандартных и модифицированных каталитических систем снижается с увеличением содержания ГХПК. Модификация системы с молярным соотношением Cl:Nd = 4,0, напротив, приводит к определенному снижению начальной скорости полимеризации.

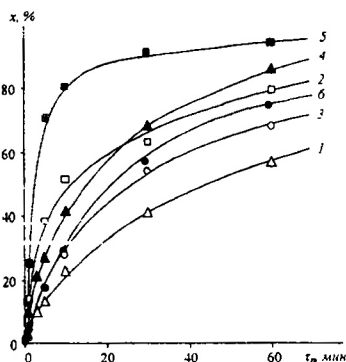


Рис. 1. Зависимость конверсии бутадие-на-1,3 (x) от продолжительности полимеризации (τ_p) при различном молярном соотношении Cl:Nd в каталитических системах НН – ДИБАГ – ГХПК: 1,4 (1), 2,4 (2), 4,0 (3) и НН – ДИБАГ – ГХПК – МАО: 1,4 (4), 2,4 (5), 4,0 (6). Условия полимеризации: $T_p = 50^\circ\text{C}$; $C_M = 1,4$ моль/л; $C_{\text{кат}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на Nd); MAO:Nd=5,0 (моль.); ДИБАГ:Nd=20 (моль.); гексан.

В табл. 1 приведены значения средних молекулярных масс (ММ) и полидисперсности при различных конверсиях мономера и содержании ГХПК. Согласно полученным данным видно, что наиболее интенсивный рост M_n и M_w происходит на начальном этапе полимеризации, далее молекулярные массы монотонно увеличиваются вплоть до глубоких конверсий. В то же время с увеличением концентрации галогенирующего агента наблюдается повышение уровня ММ. Модификация каталитических систем существенным изменением средних молекулярных масс не сопровождается. Вместе с тем для образцов полимера, полученных с использованием катализаторов с Cl:Nd, равным 1,4, характерно некоторое понижение молекулярных масс.

Изучение влияния степени превращения мономера на полидисперсность показало, что для образцов полибутадиена, полученных в интервале конверсий от 5 до 40 %, наблюдается снижение полидисперсности. Дальнейшее протекание процесса не приводит к существенному изменению M_w/M_n . В целом, повышение молярного соотношения Cl:Nd сопровождается расширением молекулярно-массового распределения (ММР). Наиболее заметное влияние на уровень M_w/M_n выявлено при модификации

каталитической системы с соотношением Cl:Nd = 1,4. Это выражается в снижении значений индекса полидисперсности и более ранней стабилизацией M_w/M_n . Для систем с соотношением Cl:Nd, равном 2,4 и 4,0, существенных изменений не наблюдается.

Табл. 1. Влияние содержания галогенирующего компонента в каталитической системе на молекулярные параметры полибутадиена. Условия см. рис.1

Молярное соотношение Cl:Nd	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Каталитическая система НН – ДИБАГ – ГХПК				
1,4	7	44	194	4,4
	24	102	295	2,9
	41	128	361	2,8
	57	161	424	2,6
	69	172	420	2,4
2,4	5	56	286	5,1
	15	113	431	3,8
	40	149	460	3,1
	64	170	499	2,9
4,0	80	187	532	2,8
	7	116	670	5,8
	18	151	752	5,0
	28	168	808	4,8
	55	188	879	4,7
69	196	906	4,6	
Каталитическая система НН – ДИБАГ – ГХПК – МАО				
1,4	10	48	169	3,5
	27	88	208	2,4
	42	106	242	2,3
	69	138	310	2,2
	86	150	335	2,2
2,4	7	81	406	5,0
	25	128	443	3,5
	65	178	507	2,8
	81	189	520	2,8
	95	200	540	2,7
4,0	4	116	651	5,6
	18	160	832	5,2
	31	177	890	5,0
	58	196	921	4,7
	80	203	930	4,6

Рассмотрим вид кривых ММР, полученных на различных этапах полимеризации (рис. 2). Видно, что введение метилалюмоксана в каталитическую систему при соотношении Cl:Nd, равном 1,4, к изменению характера молекулярно-массового распределения не приводит, однако происходит смещение кривой ММР в область низких ММ. При полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии комплекса с соотношением

Cl:Nd, равном 2,4 и 4,0 ситуация другая. Для образцов полимера, полученных на начальном этапе полимеризации, введение MAO в значительной степени изменяет вид кривой MMR. Повышение конверсий мономера нивелирует обнаруженные отличия.

Очевидно, что бимодальный вид кривых MMR полибутадиена и динамика изменения соотношения доли высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций связаны с участием в процессе полимеризации, как минимум, двух типов активных центров, различающихся по вероятности ограничения растущей цепи. При высоких соотношениях Cl:Nd формируются в основном центры с наименьшей вероятностью ограничения растущей цепи (АЦ-I). А при малых соотношениях Cl:Nd преобладают центры, приводящие к образованию низкомолекулярных фракций, т.е. с более высокой вероятностью ограничения растущей цепи (АЦ-II). Изменение вида MMR полибутадиена с увеличением конверсии мономера свидетельствует, что независимо от содержания галогенирующего агента в системе с увеличением времени полимеризации происходит рост доли низкомолекулярного пика с одновременным смещением его в область высоких ММ. В то же время доля высокомолекулярной фракции в ходе полимеризации снижается. Это позволяет утверждать, что АЦ-I, обладая более высокой активностью, является менее стабильным.

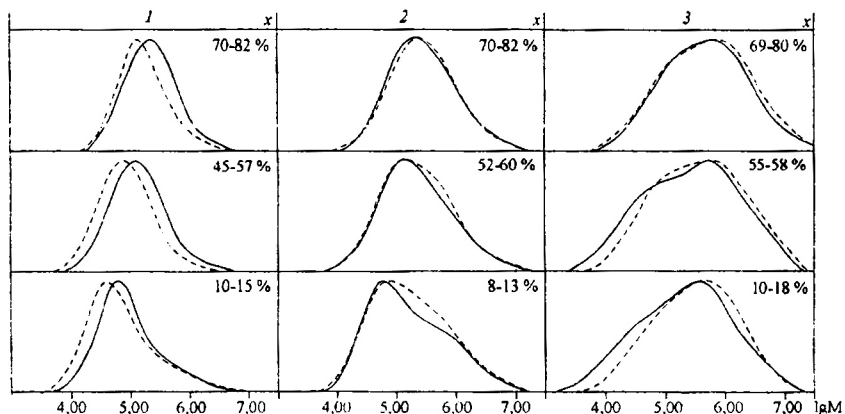


Рис. 2. Кривые MMR полибутадиена при мольном соотношении Cl:Nd=1,4 (1), Cl:Nd=2,4 (2), Cl:Nd=4,0 (3) в стандартной (—) и модифицированной (---) каталитических системах при различных степенях конверсии мономера (x). Условия см. рис.1

На рис. 3 приведены значения фактора ветвленности для полибутадиена, полученного при варьировании содержания гексахлор-п-ксилола в изучаемых системах на различных этапах полимеризации. Видно, что для образцов полибутадиена, полученных на начальных этапах полимеризации, значение g-фактора в значительной степени зависит от мольного соотношения Cl:Nd. Так, при низком содержании хлора образу-

стся полимер с фактором ветвленности, равном единице. Увеличение соотношения Cl:Nd приводит к появлению разветвленных макромолекул в полибутадиене.

Эти данные в совокупности с видом кривых ММР свидетельствуют, что разветвленность характерна для образцов, включающих достаточно высокое содержание высокомолекулярной фракции. Наиболее вероятно для активного центра АЦ-I, ответственного за формирование высокомолекулярной фракции, характерны реакции ограничения цепи на полимер. Для активных центров АЦ-II передача на полимерную цепь маловероятна даже при высоких концентрациях полимера в системе. Наибольшее изменение (уменьшение) фактора ветвленности при модификации каталитической системы метилалюмоксаном наблюдается для образцов полибутадиена, полученных при низких степенях конверсии мономера с использованием катализаторов с мольным соотношением Cl:Nd более 2,4. Этот эффект значительно ослабевает на заключительных этапах полимеризации.

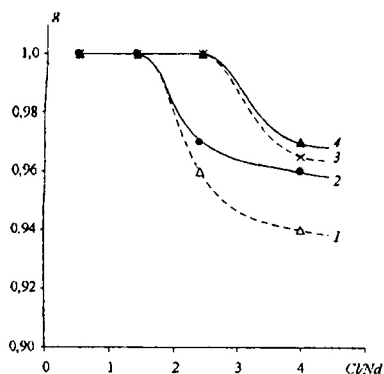


Рис. 3. Зависимость фактора разветвленности g от мольного соотношения Cl:Nd в стандартной (2; 4) и модифицированной (1; 3) каталитических системах: 1, 2 — конверсия 5-10 %; 3, 4 — конверсия 70-80 %. Условия см. рис.1

Расчеты кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена-1,3 свидетельствуют о том, что концентрация хлорирующего агента в каталитической системе в значительной степени определяет уровень константы роста полимерной цепи и доли активных центров относительно введенного неодима. Наиболее интересными выглядят результаты, полученные при сравнении кинетических параметров стандартной и модифицированной каталитических систем (табл. 2). Так, характер изменения k_p и γ_n от соотношения Cl:Nd позволяет разделить изученный диапазон на два интервала: от 0,5 до 2,0 и от 2,0 до 4,0. Видно, что первый интервал характеризуется близостью значений констант роста полимерной цепи и значительными различиями по доле активных центров относительно введенного неодима. Напротив, для второго интервала установлено сближение γ_n и усиление различия между значениями k_p . Очевидно, что использование метилалюмоксана в качестве модификатора приводит к значительному изменению лигандного окружения центрального атома каталитической системы. Характер и природа этого изменения зависят от соотношения Cl:Nd в

катализаторе. Так, при низкой концентрации хлора в системе метилалюмоксан стабилизирует активные центры полимеризации, не влияя на их реакционную способность. Дальнейшее увеличение соотношения Cl:Nd повышает активность катализатора и снижает долю активного неодима.

Табл. 2. Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 при различном мольном соотношении Cl:Nd, в присутствии каталитических систем: НН – ДИБАГ – ГХПК и НН – ДИБАГ – ГХПК – МАО. Условия см. рис. 1

Мольное соотношение Cl:Nd	Скорость полимеризации W_p , моль/л*мин	Константа скорости роста k_p , л/моль*мин	Концентрация активных центров относительно введенного неодима, γ_n %
Каталитическая система НН – ДИБАГ – ГХПК			
0,5	0,001	65	10
1,0	0,03	520	18
1,4	0,11	1646	33
2,0	0,20	2950	37
2,4	0,29	3800	38
3,0	0,28	4950	29
4,0	0,14	5187	13
Каталитическая система НН – ДИБАГ – ГХПК – МАО			
0,5	0,004	28	79
1,0	0,06	442	64
1,4	0,20	1614	60
2,0	0,31	3335	47
2,4	0,43	6408	34
3,0	0,45	8069	29
4,0	0,07	5942	6

Результаты анализа микроструктуры образцов полимера показали, что модификация системы не приводит к заметному изменению ее стереоспецифичности. Наблюдается повышение содержания *цис*-1,4-звеньев в полимере с увеличением содержания хлора в катализаторе. Так, изменение соотношения Cl:Nd от 0,5 до 4,0 приводит к повышению доли *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене с 95,5 до 97,4 %, содержание *транс*-1,4-звеньев при этом снижается. Количество 1,2-звеньев от состава катализатора практически не зависит и находится на уровне 1 %.

Получение полибутадиенов с индексом полидисперсности не более 2,5, $M_n=(130-160) \cdot 10^3$ г/моль и содержанием *цис*-1,4-звеньев не менее 95 % при начальной скорости полимеризации бутадиена-1,3 не менее 0,2 моль/л*мин возможно только под действием системы НН – ДИБАГ – ГХПК – МАО с мольным соотношением Cl:Nd = 1,4. Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием модифицированной каталитической системы при указанном содержании галоидирующего агента.

Повышение концентрации МАО в интервале мольных соотношений МАО:Nd от 0 до 50 к изменению вида конверсионных зависимостей не приводит (рис. 4). Од-

нако, увеличение соотношения MAO:Nd при одинаковом времени полимеризации сопровождается повышением выхода полимера.

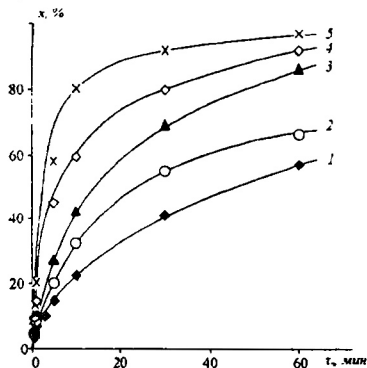


Рис. 4. Зависимость конверсии бутадиена-1,3 (x) от продолжительности полимеризации (τ_n) при различном мольном соотношении MAO:Nd в каталитической системе НН – ДИБАГ – ГХПК – MAO: 0 (1), 2,5 (2), 5,0 (3), 10,0 (4), 50,0 (5). $T_{пол} = 50^\circ\text{C}$; $C_v = 1,4$ моль/л; $C_{кат} = 1,4 \times 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на Nd); Cl:Nd=1,4 (мол.); ДИБАГ:Nd=20 (мол.); н-гексан.

Анализ молекулярных характеристик синтезированных образцов полибутадиена показал, что содержание MAO в системе определяет уровень молекулярных масс и полидисперсности полибутадиена (табл. 3). Так, увеличение мольного соотношения MAO:Nd приводит к снижению средних молекулярных масс независимо от степени превращения мономера. При этом начало процесса полимеризации для всего изученного диапазона MAO:Nd характеризуется интенсивным ростом ММ, далее происходит монотонное повышение молекулярных масс вплоть до глубоких конверсий и незначительное снижение M_n для системы с максимальным содержанием MAO. В случае полидисперсности ситуация более сложная, и для анализа изменения M_w/M_n процесс полимеризации целесообразно разбить на два этапа – до и после достижения 80-90 % конверсии бутадиена-1,3. На первом этапе наблюдается сужение ММР, присутствие метилалюмоксана в системе приводит к снижению полидисперсности тем сильнее, чем выше содержание MAO. Для второго этапа, напротив, повышение мольного соотношения MAO:Nd до 50 сопровождается расширением молекулярно-массового распределения. Такой характер изменения молекулярных параметров от конверсии мономера свидетельствует об участии метилалюмоксана в реакциях ограничения роста полимерной цепи.

Как показали расчеты кинетических параметров процесса полимеризации, повышение активности каталитических систем модифицированных MAO и, соответственно, начальной скорости полимеризации с 0,11 до 0,44 моль/(л·мин) связано с изменением доли активных центров относительно введенного неодима и эффективной константы роста цепи. Увеличение мольного соотношения MAO:Nd от 0 до 5,0 приводит к практически двукратному росту γ_d с 33 до 60 % при сохранении уровня k_p . При дальнейшем повышении содержания MAO в системе происходит одновременное увеличение эффективной константы скорости роста цепи s и доли активных центров относительно введенного неодима с 1614 до 2723 л/(моль·мин) и с 60 до 81 %, соответственно. Полученные данные позволяют предположить, что модификация изучае-

мой каталитической системы метилалюмоксаном протекает по двум направлениям. Первое направление отчетливо проявляется при низком содержании MAO в системе, в этом случае роль метилалюмоксана сводится к стабилизации активных центров без влияния на их реакционную способность. Дальнейшее повышение мольного соотношения MAO:Nd способствует протеканию модификации одновременно по обоим направлениям: стабилизации активных центров и изменению их структуры. Процесс получения полибутадиена с заданными молекулярными характеристиками, с высокой скоростью полимеризации, при минимальном содержании метилалюмоксана обеспечивает каталитическая система с мольным соотношением MAO:Nd = 5,0.

Табл. 3. Влияние содержания метилалюмоксана в каталитической системе на молекулярные параметры полибутадиена. Условия см. рис.4.

Мольное соотношение MAO:Nd	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Каталитическая система НН – ДИБАГ – ГХПК				
5,0	10	48	169	3,5
	27	88	208	2,4
	42	106	242	2,3
	69	138	310	2,2
	86	150	335	2,2
20	10	35	98	2,8
	45	96	208	2,2
	60	116	246	2,1
	80	137	298	2,2
	92	144	315	2,2
50	14	40	96	2,4
	20	51	113	2,2
	58	109	217	2,0
	80	128	265	2,1
	97	133	318	2,4

Анализ микроструктуры образцов полибутадиена, полученных при различном содержании метилалюмоксана, показал, что увеличение мольного соотношения MAO:Nd ведет к снижению содержания *цис*-1,4-звеньев. Так, изменение соотношения MAO:Nd от 0 до 50 приводит к уменьшению доли *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене с 96,0 до 95,1 %, соответственно, тогда как суммарное содержание 1,4-присоединений сохраняется на одном уровне.

Влияние содержания диизобутилоалюминийгидрида в каталитической системе НН-ДИБАГ-ГХПК-MAO было изучено в интервале мольных соотношений ДИБАГ:Nd от 10 до 40. Максимальной активностью обладают системы, в которых мольное соотношение ДИБАГ:Nd = 20 – 28 (конверсия мономера 82 – 86 % за 60 мин). Снижение и увеличение содержания алюминийорганического соединения сопровождается падением W_p с 0,20 до 0,11 и 0,16 моль/(л·мин), соответственно. Изменение начальной скорости полимеризации обусловлено уменьшением γ_a . Значение k_p при варьировании мольного соотношения ДИБАГ:Nd в изученном интервале нахо-

дится на уровне 1600 л/(моль·мин), при этом относительная константа передачи цепи на ДИБАГ составляет 0,29. Наиболее значительное влияние содержание алюминийорганического соединения в системе оказывает на уровень среднemasсовых и среднечисленных молекулярных масс. Установлено, что увеличение мольного соотношения ДИБАГ:Nd с 10 до 40 приводит к снижению M_n с 280×10^3 до 20×10^3 г/моль, а M_w – с 600×10^3 до 120×10^3 г/моль.

Повышение концентрации диизобутилалюминийгидрида в изученном диапазоне приводит к снижению стереорегулярности полимера: содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене уменьшается с 96,6 до 94,1 %, доля *транс*-1,4-звеньев повышается с 2,3 до 4,9 %, содержание 1,2-звеньев не изменяется и находится на уровне 1,0 %.

Изучение зависимости конверсии мономера от продолжительности процесса полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы НН–ДИБАГ–ГХПК–МАО в интервале температур от 30 до 80 °С показало, что максимальные значения конверсий бутадиена-1,3 при одном и том же времени полимеризации наблюдаются при 60 °С. Отклонение температуры от оптимальной более чем на 10 °С приводит к существенному уменьшению выхода полимера. При увеличении температуры с 30 до 80 °С наблюдается снижение M_n с 180×10^3 до 80×10^3 г/моль, а M_w с 400×10^3 до 200×10^3 г/моль. Интересно отметить, что изменение температуры процесса практически не отражается на уровне полидисперсности образцов полибутадиена, который составляет 2,3 – 2,6.

Проведенные расчеты кинетических параметров процесса полимеризации позволили установить, что увеличение температуры от 30 до 60 °С приводит к повышению начальной скорости полимеризации с 0,07 до 0,29 моль/(л·мин). Это обусловлено повышением как эффективной константы роста цепи с 1338 до 2196 л/(моль·мин), так и доли активных центров относительно введенного неодима с 23 до 62 %. Дальнейший рост температуры полимеризации до 80 °С сопровождается снижением W_p до 0,15 моль/(л·мин). Анализ микроструктуры полученных образцов полибутадиена показал, что повышение температуры приводит к ухудшению стереоспецифичности активных центров полимеризации. Так, если при температуре 30 °С содержание *цис*-1,4-звеньев в образцах полибутадиена составляет 97,5 %, то увеличение температуры полимеризации до 80 °С приводит к снижению доли *цис*-1,4-звеньев до 94,7 %. Одновременно происходит повышение содержания *транс*-1,4-звеньев и 1,2-звеньев с 1,7 до 3,9 % и с 0,8 до 1,4 %, соответственно.

Таким образом, в ходе лабораторных исследований были определены оптимальные условия получения полибутадиена с улучшенными молекулярно-структурными характеристиками ($M_n=(130-160) \times 10^3$ г/моль; $M_w/M_n=2,2-2,5$; содержание *цис*-1,4-звеньев – не менее 95 %): $C_{кат}=0,00014$ моль/л (в пересчете на Nd); $C_M=1,4$ моль/л; $T_n=60$ °С; мольные соотношения компонентов модифицированной каталитической системы – НН : ГХПК (по Cl) : ДИБАГ : МАО = 1 : 1,4 : 20 : 5.

1.2 Результаты физико-механических испытаний *цис*-1,4-полибутадиена

С целью изучения физико-механических свойств вулканизатов на основе *цис*-1,4-полибутадиенов, синтезированных с использованием модифицированной каталитической системы, была подготовлена серия лабораторных образцов. В качестве эталонных полимеров были использованы промышленные образцы: «неодимовый» полибутадиен производства ОАО «Нижекамскнефтехим» и «титановый» полибутадиен производства ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука».

Согласно данным, представленным в табл. 4, видно, что исследуемые образцы каучука имели близкие значения вязкости по Муни (44-46 ед. Муни), однако отличались молекулярными параметрами, что обуславливало различие пласто-эластических характеристик.

Табл. 4. Физико-механические свойства вулканизатов на основе *цис*-1,4-полибутадиена.

Наименование показателя	Значения показателей				
	СКДН лаб.обр.	СКДН лаб.обр.	СКДН лаб.обр.	СКДН (Nd) пром.обр.	СКД-2 (Ti) пром.обр.
Молекулярные характеристики:					
$M_w \times 10^{-3}$	288	334	273	399	310
$M_n \times 10^{-3}$	131	139	118	117	136
M_w / M_n	2,2	2,4	3,2	3,4	2,3
g-фактор	1,00	1,00	1,00	1,00	0,92
Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	96,1	96,4	96,5	96,3	91,4
Вязкость по Муни каучука, ед. Муни	43	44	45	46	46
Хладотекучесть, мм/ч	34	27	12	9	10
Физико-механические показатели вулканизатов (рецептура смеси согласно ГОСТ 19920.19)					
Условное напряжение при 300 % удл., МПа	9,8	9,5	10,1	10,0	7,9
Условная прочность при рас- тяжении, МПа	18,9	18,6	17,8	18,0	14,4
Относительное удлинение при разрыве, %	490	490	480	480	450
Сопrotивление раздиру, кН/м	47	45	39	40	37
Эластичность по отскоку, %	49	48	43	45	43
Усталостная выносливость при многократном растяже- нии, тыс.циклов	580	510	400	430	280

Анализ упруго-прочностных и динамических свойств вулканизатов показал, что резины на основе образцов, полученных с использованием модифицированной каталитической системы на основе неодаканоата неодима, практически по всем показателям превосходят вулканизаты «титанового» СКД и «неодимового» полибутадиена

с широкой полидисперсностью. Наиболее отчетливо это проявляется при сравнении динамических характеристик.

2. Синтез *цис*-1,4-полиизопрена с использованием модифицированной каталитической системы на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима

2.1. Исследование процесса стереорегулярной полимеризации изопрена

Модификацию каталитической системы сольватированного изопропанолом хлорида неодима (СИХН) – триизобутилалюминий (ТИБА) осуществляли метил- и изобутилалюмоксаном. На рис. 5 представлены конверсионные зависимости изопрена от времени полимеризации под действием изучаемых каталитических систем при различном содержании алкилалюмоксана (ААО). Вид кривых свидетельствует о фронтальном инициировании процесса полимеризации. В первые минуты наблюдается интенсивный рост значений конверсии мономера, далее по мере исчерпания изопрена скорость полимеризации замедляется. Минимальная скорость процесса характерна для контрольного (не модифицированного) катализатора. Повышение содержания МАО в системе приводит к увеличению выхода полимера при одинаковом времени полимеризации.

Минимальное время полупревращения мономера (2 – 3 минуты) наблюдается при использовании системы с максимальной концентрацией метилалюмоксана. В случае применения изобутилалюмоксана (ИБАО) имеет место оптимальное мольное соотношение ИБАО:Nd. Превышение оптимума сопровождается уменьшением конверсии мономера при прочих равных условиях.

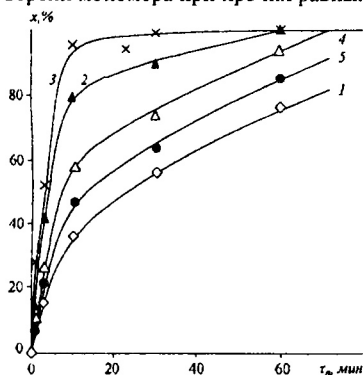


Рис. 5. Зависимость конверсии мономера (x_n) от времени полимеризации (τ_n) при различном мольном соотношении МАО:Nd в каталитическом комплексе $\text{NdCl}_3 \times 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{MAO}$ и ИБАО:Nd в каталитическом комплексе $\text{NdCl}_3 \times 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ИБАО}$: контрольный катализатор (1), МАО:Nd = 5 (2), МАО:Nd = 20 (3), ИБАО:Nd = 5 (4), ИБАО:Nd = 20 (5). Условия полимеризации: $C_u = 0,8$ моль/л; $C_{\text{кат}} = 0,8 \times 10^{-4}$ моль/л (в пересчете на Nd); ТИБА:Nd = 15; $T_n = 70$ °С; изопентан.

Независимо от мольных соотношений ААО:Nd в катализаторе на начальных этапах полимеризации, т.е. до ~20% конверсии изопрена, наблюдается значительный рост среднечисленной молекулярной массы. Далее по мере повышения конверсии мономера динамика изменения M_n снижается, однако ее увеличение происходит вплоть до глубоких степеней превращения изопрена, что может быть подтверждено «псевдоживущего» механизма процесса полимеризации. Введение в систему ААО

приводит к снижению относительного уровня молекулярных масс полимера на протяжении всего процесса полимеризации, за исключением системы с молярным соотношением ИБАО:Nd = 20, применение которой на начальном этапе процесса приводит к формированию полимера с более высокой молекулярной массой.

Характерным для изучаемого процесса, независимо от количества модификатора в системе, является снижение полидисперсности и смещение кривой молекулярно-массового распределения полимера в область высоких молекулярных масс с увеличением степени превращения мономера. Вместе с тем вид ММР образцов полиизопрена, полученных на различных этапах процесса полимеризации, в значительной степени зависит от типа и содержания ААО. В первую очередь это относится к диапазону молекулярных масс $30 \times 10^3 - 300 \times 10^3$ г/моль. В отсутствие алкилалюмоксана плечо на кривой ММР в указанной области характерно только для начального этапа полимеризации. Введение МАО сопровождается повышением доли макромолекул с массой $30 \times 10^3 - 300 \times 10^3$ г/моль, а бимодальность наблюдается вплоть до исчерпания мономера. В случае использования катализатора с максимальным содержанием МАО для начального этапа полимеризации полидисперсность образцов достигает наибольшего значения, количество макромолекул с массой $30 \times 10^3 - 300 \times 10^3$ г/моль возрастает, а при достижении конверсии ~50% и более их роль в формировании ММР становится доминирующей. При этом полиизопрен, полученный при конверсии мономера 100%, имеет минимальную полидисперсность. Применение ИБАО приводит к менее заметным эффектам. Так, при молярном соотношении ИБАО:Nd = 5 вид кривых ММР близок к контрольному эксперименту, а увеличение содержания ИБАО сопровождается незначительным «усилением» плеча на кривой ММР в низкомолекулярной области.

Анализ микроструктуры образцов полиизопрена, полученных при различном содержании алкилалюмоксана, показывает, что увеличение молярного соотношения МАО:Nd ведет к незначительному снижению содержания *цис*-1,4-звеньев. Повышение соотношения МАО:Nd от 5 до 20 приводит к уменьшению доли *цис*-1,4-звеньев полиизопрена с 97,3 до 95,7 %. Варьирование концентрации ИБАО практически не приводит к изменению микроструктуры полимера.

Модификация каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ алкилалюмоксанами приводит к существенному изменению кинетических параметров процесса полимеризации изопрена (табл. 5). Увеличение молярного соотношения МАО:Nd от 0 до 10 приводит к линейному росту скорости процесса полимеризации с 0,10 до 0,32 моль/(л·мин). Дальнейшее повышение концентрации метилалюмоксана сопровождается снижением динамики изменения W_p . По всей видимости, обнаруженная закономерность связана с эффектом насыщения координационной сферы атомов неодима, входящих в состав активных центров, молекулами МАО. Согласно результатам кинетических расчетов, полученным с помощью кинетического метода и метода дозированного ввода ингибитора, изменение скорости процесса полимеризации в первую очередь обусловлено увеличением доли активных центров относительно вве-

денного неодима. Использование двух независимых методов при кинетических расчетах показывает, что в интервале мольных соотношений ААО:Nd от 0 до 20 рост γ_a составляет от 12 до 40%. При этом повышение значений константы скорости роста полимерных цепей в этом диапазоне – от 12500 до 15600 л/(моль·мин).

Табл. 5. Кинетические параметры полимеризации изопрена при разном мольном соотношении ААО:Nd в присутствии каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ААО}$. Условия см. рис. 5.

Мольное соотношение ААО:Nd	Скорость полимеризации W_p , моль/л·мин	Константа скорости роста k_p , л/моль·мин	Концентрация активных центров относительно введенного неодима γ_a , %	
			а	б
Каталитическая система СИХН – ТИБА				
0	0,10	12500	13	12
Каталитическая система СИХН – ТИБА – МАО				
2,5	0,17	13200	20	19
5,0	0,24	14500	26	25
10,0	0,32	14700	34	35
20,0	0,40	15600	40	36
Каталитическая система СИХН – ТИБА – ИБАО				
2,5	0,14	11000	20	20
5,0	0,17	9800	27	25
10,0	0,15	10400	23	20
20,0	0,13	13900	15	16
Примечание: а – кинетический метод, б – метод дозированного ввода ингибитора				

В изученном интервале мольных соотношений ИБАО:Nd зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации изобутиллалюмоксана носит экстремальный характер. Повышение мольного соотношения ИБАО:Nd с 0 до 5 приводит к росту W_p с 0,10 до 0,17 моль/(л·мин). Последующее увеличение содержания ИБАО сопровождается понижением начальной скорости процесса. Установленное изменение W_p обусловлено влиянием концентрации активных центров относительно введенного неодима. Максимальные и минимальные значения W_p и γ_a соответствуют одним и тем же условиям процесса. В то же время минимальное рассчитанное значение константы скорости роста полимерных цепей соответствует условиям процесса с наибольшей начальной скоростью. Экстремальная зависимость концентрации активных центров относительно введенного неодима от содержания ИБАО в системе подтверждается также и методом ингибирования. Согласно результатам, полученным с использованием метода дозированного ввода циклопентадиена, видно, что максимальное значение γ_a достигается при мольном соотношении ИБАО:Nd = 5 и составляет ~25 %.

Сопоставление k_p и γ_a , полученных при различном содержании модификаторов, позволяет предположить, что алкильный заместитель алюмоксана играет ключевую роль при формировании АЦ, создавая условия для селективной модификации. Оче-

видно, отсутствие стерических затруднений при координации МАО на активном центре позволяет осуществлять модификацию всех типов АЦ, имеющих различное лигандное окружение. Напротив, координация ИБАО осложняется стерически затрудненным заместителем, что существенно уменьшает вероятность модификации части активных центров. Это объясняет одновременное повышение γ_a и понижение k_p при введении ИБАО. Дальнейшее увеличение концентрации изобутиллаюмоксана, как было указано выше, создает стерическое затруднение при координации молекул мономера на АЦ – возникает эффект «псевдодезактивации» модифицированных активных центров, что было обнаружено как восстановление k_p и γ_a до уровня контрольного эксперимента. Оптимальные результаты (максимальное повышение активности катализатора при минимальном содержании алкиллаюмоксана) были получены при использовании в качестве модификатора метиллаюмоксана при мольном соотношении МАО:Nd, равном 5. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены при этих условиях модификации.

Повышение содержания триизобутилалюминия в интервале мольных соотношений ТИБА:Nd от 10 до 30 сопровождается увеличением активности катализатора, что обусловлено повышением доли АЦ относительно введенного неодима в каталитической системе с 13 до 34 %. Наибольший рост начальной скорости полимеризации с 0,12 до 0,23 моль/л·мин наблюдается при изменении соотношения ТИБА:Nd с 10 до 15. Дальнейшее повышение концентрации ТИБА приводит к увеличению W_p до 0,29 моль/(л·мин). Значения константы скорости роста полимерных цепей в изученном интервале мольных соотношений ТИБА:Nd значительных изменений не претерпевают и составляют 15200 – 16900 л/(моль·мин).

Увеличение мольного соотношения ТИБА:Nd в изученном диапазоне сопровождается практически двукратным снижением M_n и M_w и расширением кривых ММР. В случае минимального содержания ТИБА в системе полиизопрен, полученный при высоких степенях превращения мономера, характеризуется уровнем среднечисленной и среднемассовой ММ 400×10^3 и 1200×10^3 г/моль, соответственно, и имеет унимодальный вид кривой ММР. При этом в образцах полимера, синтезированных при повышенной концентрации сокатализатора, наблюдается появление «плеча» в области значений молекулярных масс 20×10^3 – 100×10^3 г/моль. Эти особенности ММР обусловлены влиянием реакций переноса с участием ТИБА. Определенное значение вероятности ограничения роста цепи алюминийорганическим соединением составило 0,06. Уровень содержания *цис*-1,4-звеньев в синтезированных образцах полимера независимо от концентрации ТИБА в катализаторе составляет не менее 97 %.

Повышение температуры процесса приводит к увеличению начальной скорости полимеризации. Так, при увеличении температуры процесса с 30 до 90 °С время полупревращения мономера сокращается с 18 до 2 мин. Изучение молекулярных параметров образующегося полиизопрена в изученных условиях свидетельствует о снижении среднечисленных с 450×10^3 до 220×10^3 г/моль, среднемассовых с 1200×10^3 до 650×10^3 г/моль молекулярных масс и смещении кривых молекулярно-массового рас-

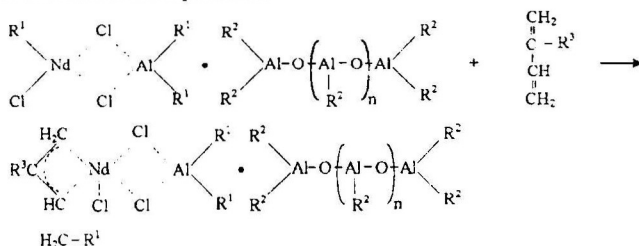
предела в область низких молекулярных масс. При этом для образцов полимера, полученных на начальном этапе при повышенных температурах, обнаружено присутствие «плеча» в диапазоне молекулярных масс от 20×10^3 до 100×10^3 г/моль. В случае проведения процесса при 90°C смешение высокомолекулярной моды в низкомолекулярную область скрывает «плечо», и вид молекулярно-массового распределения приобретает широкую колоколообразную форму. Повышение конверсии мономера приводит к характерному увеличению пиковых значений ММ и сужению ММР.

Увеличение температуры с 30 до 90°C приводит к росту начальной скорости полимеризации с $0,07$ до $0,45$ моль/(л·мин). Изменение W_p обусловлено повышением константы скорости роста полимерных цепей при сохранении уровня концентрации активных центров относительно введенного неодима 26-28 %. Заметим, что в интервале температур от 30 до 90°C изменение k_p с 4100 до 25000 л/(моль·мин) происходит по экспоненциальному закону. Рассчитанное для интервала температур от 30 до 90°C значение энергии активации процесса полимеризации составляет ~ 27 кДж/моль. В изученном диапазоне температур содержание *цис*-1,4-звеньев в полимере снижается незначительно: с $97,6$ до $96,5$ %.

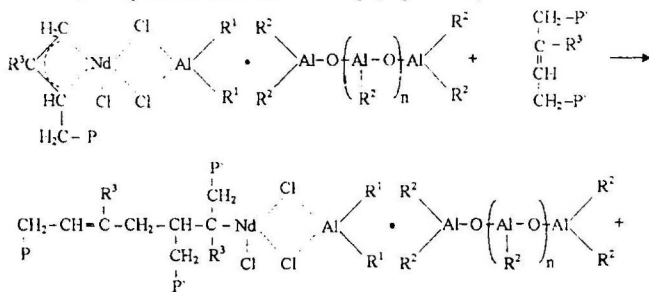
Таким образом, проведенные исследования показали, что полиизопрен с улучшенным комплексом свойств (содержанием *цис*-1,4-звеньев не менее 97%, отсутствием гель-фракции и олигомеров, с требуемым уровнем молекулярных масс $M_n = (300-350) \times 10^3$ г/моль, $M_w/M_n = 2,5-3,5$) может быть получен полимеризацией изопрена с высокой скоростью при следующих условиях процесса: $C_{кат} = 0,00008$ моль/л (в пересчете на Nd); $C_{и} = 0,8$ моль/л; $T_n = 70^\circ\text{C}$; мольные соотношения компонентов каталитической системы – СИХН : ТИБА : МАО = $1 : 15 : 5$.

Современное представление о процессе полимеризации сопряженных диенов в присутствии лантаноидных катализаторов и результаты проведенных исследований позволили предположить следующий механизм процесса полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена под действием каталитических систем на основе соединений неодима, модифицированных алкилалюмоксанами:

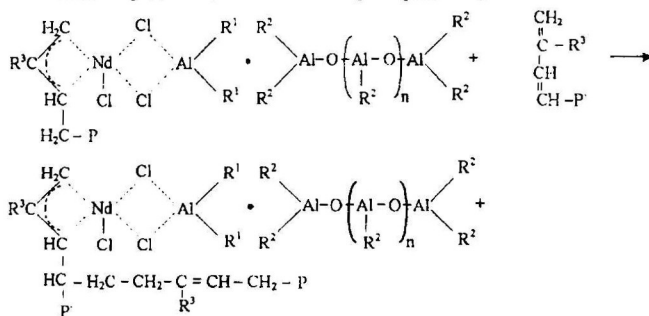
1. Реакция иницирования:



6. Реакция передачи цепи на полимер (вариант 1):



7. Реакция передачи цепи на полимер (вариант 2):



где: P, P' – полимерная цепь; R^{1,4} – H или i-C₄H₉; R² – CH₃; R³ – H в случае полимеризации бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе неодаканоата неодима модифицированного MAO.

где: P, P' – полимерная цепь; R^{1,4} – i-C₄H₉; R² – CH₃ или i-C₄H₉; R³ – CH₃ в случае полимеризации изопрена под действием каталитической системы на основе сольватированного изопропанолом хлорида неодима модифицированного MAO или ИБАО.

2.2 Результаты физико-механических испытаний *цис*-1,4-полиизопрена

Испытания лабораторного образца *цис*-1,4-полиизопрена, синтезированного в присутствии каталитической системы NdCl₃ × 3i-C₃H₇OH – Al(i-C₄H₉)₃ – MAO, проводили в сравнении с промышленными образцами изопреновых каучуков, производимых под марками SKI-3 (ОАО «Нижекамскнефтехим») и SKI-5 (ОАО «Синтезкаучук»), в резинах для обкладки металлического корда 2Л30 брекера легковых шин (табл. 6).

Полученные результаты показывают, что вязкость по Муни резиновой смеси на основе SKI-3 значительно ниже, чем аналогичный показатель для каучука SKI-5 и лабораторного образца. Это может быть связано с меньшей деструкцией макромолекул «неодимовых» каучуков при переработке, либо с лучшим распределением сажи в каучуковой матрице, что в результате приводит к усилению взаимодействия каучук –

сажа. Анализ вулканизационных показателей также свидетельствует о близости характеристик резиновых смесей на основе лабораторного образца и СКИ-5. Так, установлено, что скорость вулканизации в случае их использования, в сопоставлении с СКИ-3, увеличивается.

Табл. 6. Физико-механические свойства вулканизатов на основе *цис*-1,4-полиизопрена.

Наименование показателя	Значения показателей		
	СКИ лаб.обр.	СКИ-5	СКИ-3
Молекулярные характеристики:			
$M_w \times 10^{-3}$	870	912	940
$M_n \times 10^{-3}$	300	285	324
M_w / M_n	2,9	3,2	2,9
g-фактор	0,97	0,98	0,92
Содержание гель-фракции, % масс.	отс.	0,2	3,2
Содержание олигомеров, % масс.	отс.	отс.	0,45
Вязкость по Муни каучука, ед. Муни	69,2	68,9	71,0
Вязкость по Муни резиновой смеси, ед. Муни	75,4	75,9	56,9
Вулканизационные показатели (160 °С, 30 мин)			
t_{S1} , мин	1,6	1,7	1,9
t_{50} , мин	2,6	2,9	3,2
t_{90} , мин	3,9	4,4	5,1
M_L , дН·м	2,9	3,1	2,4
M_H , дН·м	18,5	18,6	17,8
Физико-механические показатели вулканизатов			
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	15,1	14,9	14,3
Условная прочность при растяжении, МПа	26,7	26,5	26,8
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	530
Тепловое старение при 100 °С 72 часа			
Коэффициент сохранения прочности при растяжении	0,67	0,68	0,66
Коэффициент сохранения относительного удлинения при разрыве	0,85	0,84	0,83
Эластичность по отскоку при 23 °С, %	39	40	40
Относительный гистерезис при 23 °С	20	21	22
Твердость по Шору при 23 °С, усл. ед.	67	68	66
Сопrotивление раздиру, кН/м	94	91	95

Прочностные характеристики вулканизатов на основе испытанных образцов полиизопрена близки. Отличительной особенностью обкладочных резин на основе «неодимовых» полиизопренов является более высокое значение показателя «Условное напряжение при удлинении 300 %». Изучение стойкости к тепловому старению показало, что вулканизаты на основе СКИ-5 и лабораторного образца превосходят СКИ-3. Об этом свидетельствует более высокий уровень коэффициентов сохранения

прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. На наш взгляд, это связано с отсутствием в каучуках, полученных на лантаноидных катализаторах, примесей металлов переменной валентности, промотирующих термоокислительную деструкцию. Эластичность по отскоку при 23 °С, относительный гистерезис при 23 °С, твердость по Шору при 23 °С и сопротивление раздиру испытанных резин практически одинаковы.

3. Синтез полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев с использованием модифицированной каталитической системы на основе *n*-бутиллития

3.1 Исследование процесса полимеризации бутадиена-1,3

В качестве модификатора *n*-бутиллития (НБЛ) была использована оригинальная система, образующаяся путем взаимодействия лапрамолата натрия с тетрагидрофуруриловым спиртом и металлическим магнием. Полученный в результате указанного взаимодействия модификатор представляет собой полифункциональный алколят натрия и магния (МД).

В интервале мольных соотношений МД:НБЛ от 0,1 до 3,0 зависимости конверсии мономера от времени полимеризации свидетельствуют о фронтальном инициировании процесса полимеризации бутадиена-1,3. На начальном участке процесса наблюдается наиболее интенсивный рост конверсий, далее рост замедляется с последующим выходом конверсионных кривых на плато. При прочих равных условиях более высокий выход полимера соответствует максимальному содержанию модификатора в системе, снижение концентрации модификатора приводит к симбатному изменению конверсии мономера. Исключение составляет процесс полимеризации бутадиена-1,3 при мольном соотношении МД:НБЛ равном 0,05, в этом случае наблюдается индукционный период продолжительностью 1 – 2 минуты и относительно низкая скорость полимеризации (рис. 6).

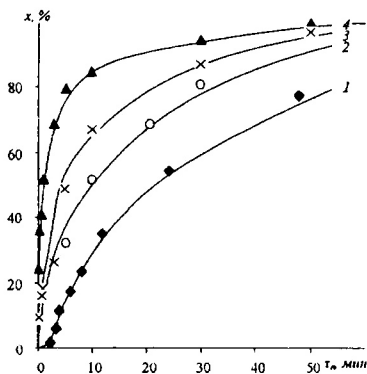


Рис. 6. Зависимость конверсии бутадиена-1,3 (x) от продолжительности полимеризации (τ_p) при различных мольных соотношениях МД:НБЛ: 0,05 (1), 0,1 (2), 1 (3) и 3 (4). Условия полимеризации: $C_{кат} = 0,00021$ моль/л (в пересчете на $n-C_4H_9Li$); $C_M = 1,3$ моль/л; $T_p = 70$ °С; гексан (с содержанием толуола 0,46 моль/л).

Изучение молекулярных характеристик образцов полибутадиена позволило установить, что увеличение содержания модификатора в каталитической системе сопровождается снижением уровня среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс, при этом динамика изменения M_n выше, что обуславливает увеличение полидисперсности при сохранении мономодального вида кривой молекулярно-массового распределения (табл. 7).

Табл. 7. Влияние содержания модификатора в реакционной среде на молекулярные параметры полибутадиена. Условия см. рис. 6

Мольное соотношение МД:НБЛ	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0,05	4	33	39	1,2
	8	61	72	1,2
	23	111	136	1,2
	48	170	199	1,2
	88	228	275	1,2
0,1	9	28	36	1,3
	18	48	65	1,3
	32	84	104	1,2
	52	124	157	1,3
	95	200	260	1,3
1	9	26	38	1,4
	16	34	51	1,5
	49	84	123	1,4
	67	107	156	1,4
	89	122	179	1,5
3	36	56	105	1,9
	52	69	128	1,9
	69	75	138	1,8
	80	74	139	1,9
	92	75	140	1,9

Независимо от содержания МД на начальном этапе полимеризации наблюдается значительный рост ММ, далее увеличение конверсии мономера приводит к снижению скорости роста молекулярных масс, что наиболее характерно для повышенного мольного соотношения МД:НБЛ. Обнаруженный эффект связан с повышением вероятности процесса передачи растущей цепи на растворитель, а именно на толуол. Необходимость изучения полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии толуола была обусловлена последующим использованием полученных результатов в промышленном процессе методом непрерывной полимеризации. Введение в реакционную среду агентов передачи цепи необходимо с целью исключения образования макромолекул с ММ более 10^6 г/моль, которые выпадают из реакционной среды в виде гель-фракции. Отмечено практическое отсутствие влияния степени полимеризации на уровень полидисперсности. Это может свидетельствовать, что в первую очередь вид ММР по-

лимера при изменении мольного соотношения МД:НБЛ определяется кинетической неоднородностью каталитической системы.

Дополнительную информацию о количественном влиянии модификатора дают результаты расчетов кинетических параметров полимеризации бутадиена-1,3 при различном соотношении МД:НБЛ (табл. 8). Из представленных данных видно, что увеличение содержания модификатора приводит к значительному повышению начальной скорости процесса полимеризации (W_p). Так, изменение мольного соотношения МД:НБЛ с 0,05 до 3 способствует увеличению W_p с 0,017 до 2,10 моль/(л*мин). Данный эффект, как показали расчеты, обусловлен ростом эффективной константы скорости роста (k_p) с 79 до 8633 л/(моль*мин). Необходимо отметить, что зависимости изменения k_p и W_p от мольного соотношения МД:НБЛ являются экспоненциальными. В то же время доля активных центров относительно введенного НБЛ (γ_a) практически не зависит от содержания модификатора в системе и составляет порядка 80-90%. Это свидетельствует, что уже при минимальной концентрации модификатора н-бутиллитий преимущественно находится в мономерной форме, а при увеличении содержания МД в системе происходит изменение природы активных центров, осуществляющих полимеризацию бутадиена-1,3.

Табл. 8. Влияние содержания модификатора в реакционной среде на кинетические параметры полимеризации. Условия см. рис. 6.

Мольное соотношение МД:НБЛ	Скорость полимеризации W_p , моль/л*мин	Константа скорости роста k_p , л/моль*мин	Концентрация активных центров относительно введенного НБЛ γ_a , %
0,05	0,017	79	79
0,10	0,156	680	80
0,25	0,177	730	86
0,50	0,270	1115	92
1,00	0,350	1398	92
2,00	0,530	2079	93
3,00	2,100	8633	81

Проведенный расчет энергии активации (E_a) процесса полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии изучаемой иницирующей системы показал, что увеличение мольного соотношения МД:НБЛ с 0,05 до 3 снижает E_a с 115,9 до 29,7 кДж/моль. По всей видимости, введение модификатора, имеющего в своем составе полярные фрагменты, приводит к изменению степени диссоциации ионных пар, при этом порядок значений k_p и E_a позволяет заключить, что часть активных центров, представляющих собой контактные ионные пары, переходит в состояние сольватно-разделенных ионных пар или в свободные ионы.

Данные по микроструктуре образцов полибутадиена, полученные при различных мольных соотношениях МД:НБЛ, представлены на рис. 7. Видно, что увеличение концентрации модификатора в системе приводит к росту доли винильных структур,

содержание *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев при этом закономерно снижается, с более высокой для *транс*-1,4-звеньев динамикой. В случае максимального соотношения МД:НБЛ доля 1,2-звеньев достигает уровня 70 % масс.

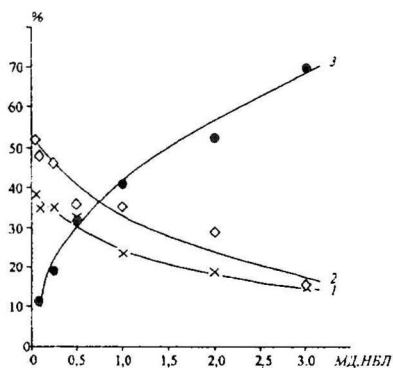
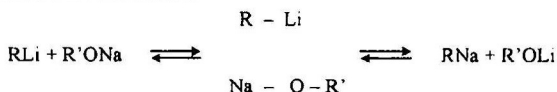


Рис. 7. Зависимость микроструктуры бутадиена-1,3 от содержания модификатора в реакционной среде: *цис*-1,4 (1), *транс*-1,4 (2), 1,2-звенья (3). Условия см. рис. 6

По всей видимости, использование модификатора, содержащего в своей структуре полярные фрагменты, в системе сопровождается увеличением поляризации связи C–Li. В то же время, наличие в модификаторе алкогольных групп позволяет предположить, что, помимо поляризации связи C–Li и определенной сольватации атома лития, происходит обменная реакция между противоионом растущей полимерной цепи и щелочным металлом алкоголята:



Повышение содержания МД в системе приводит к увеличению вероятности нахождения натрия в качестве противоиона на концах растущих полимерных цепей, что также способствует формированию макромолекул, обогащенных винильными структурами. Это согласуется с изменением молекулярной массы и ММР полученных образцов, так как известно, что различие в относительных константах передачи цепи на толуол с литиевым и натриевым противоионом при полимеризации бутадиена-1,3 составляет 4 порядка.

Температура процесса полимеризации бутадиена-1,3 под действием изучаемой каталитической системы оказывает значительное влияние на вид конверсионных зависимостей (рис. 8). При температуре процесса 30 °С наблюдается индукционный период продолжительностью порядка 10 минут. Затем конверсия начинает возрастать и за два часа достигает значения 15 %. Изменение конверсии во времени на исследованном участке носит практически линейный характер.

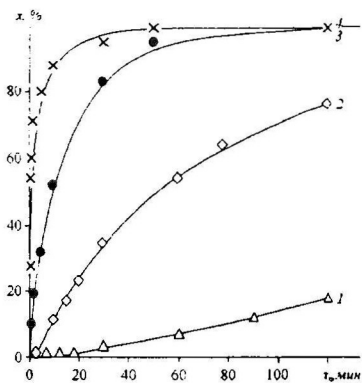


Рис. 8. Зависимость конверсии бутадиена-1,3 (x) от продолжительности полимеризации (t_p) при различных температурах процесса: 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 90 °C (4). Условия полимеризации: МД:НБЛ = 0,1 (моль.); $C_{кат} = 0,00021$ моль/л (в пересчете на $n-C_4H_9Li$); $C_m = 1,3$ моль/л; гексан (с содержанием толуола 0,46 моль/л).

Увеличение температуры до 50 °C приводит к сокращению продолжительности индукционного периода до 1 – 2 минут, и далее конверсионная зависимость приобретает вид кривой с насыщением. При температурах 70 и 90 °C индукционный период отсутствует, а конверсия достигает максимального значения за 40 – 60 минут. Наиболее высокое значение конверсии бутадиена-1,3 при одинаковом времени полимеризации достигается при температуре 90 °C.

Исследование молекулярных характеристик литиевого полибутадиена позволило установить, что наибольшей молекулярной массой характеризуется полибутадиен, полученный при температуре 30 °C. Увеличение температуры полимеризации до 90 °C приводит к снижению среднемассовых и среднечисленных молекулярных масс полибутадиена и к незначительному расширению полидисперсности. Полученные данные подтверждают наличие реакций ограничения роста полимерной цепи.

Повышение температуры от 30 до 90 °C вызывает существенное увеличение начальной скорости полимеризации, что связано с возрастанием эффективной константы скорости роста цепи с 8 до 6700 л/моль·мин. Интересным фактом явилось постоянство концентрации активных центров в системе и, соответственно, доли активных молекул НБЛ, которая сохраняется на уровне 80 % независимо от температуры процесса полимеризации. Таким образом, модификатор уже при 30 °C приводит к практически полной диссоциации агломератов *n*-бутиллития.

Анализ микроструктуры образцов полибутадиена, полученных при различных температурах, показал, что содержание 1,2-звеньев с увеличением температуры полимеризации в изученном диапазоне снижается с 25 до 15 %. В то же время доля *транс*-1,4- и *цис*-1,4-звеньев повышается (рис. 9).

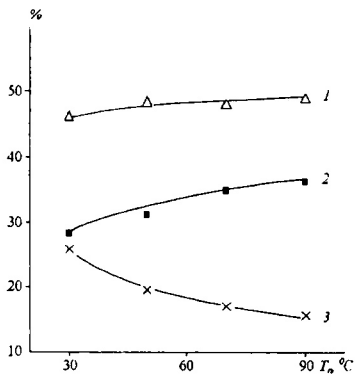


Рис. 9. Зависимость микроструктуры полибутадиена от температуры полимеризации (T_n): *цис*-1,4 (1), *транс*-1,4 (2), 1,2-звенья (3). Условия см. рис. 8.

Как уже было отмечено ранее, осуществление полимеризации бутадиена-1,3 с использованием анионных инициаторов методом непрерывной полимеризации требует введения в реакционную среду агентов передачи цепи. Наиболее широкое распространение в промышленности как агенты передачи цепи получили алленовые соединения, алкиламещенные бензолы и альфа-олефины. Нами как наиболее технологичные и доступные для испытаний были выбраны толуол и гексен-1.

Исследование молекулярных характеристик позволило установить, что увеличение концентрации толуола в реакционной среде приводит к снижению среднечисленной молекулярной массы и увеличению полидисперсности полибутадиена. Повышение концентрации гексена-1 в реакционной смеси аналогично толуолу приводило к снижению M_n и расширению полидисперсности. Независимо от природы агента передачи цепи наиболее значительные отклонения от линейного характера зависимостей молекулярных масс от конверсии наблюдаются на конечных стадиях процесса. При малых конверсиях (до 10 – 15 %) ММ практически не зависят от содержания толуола или гексена-1 в системе, а при конверсиях мономера более 80 % повышение концентрации толуола от 0,19 до 1,52 моль/л вызывает понижение M_n полибутадиена в 3,0 раза. Увеличение концентрации гексена-1 с 0,42 до 1,50 моль/л приводит к снижению среднечисленной молекулярной массы в 1,6 раза. Можно отметить, что изменение ММ в случае гексена-1 менее выражено, чем при использовании толуола.

С целью количественной оценки активности агентов передачи цепи были проведены расчеты кинетических параметров процесса. Независимо от природы используемого агента передачи цепи скорость полимеризации сохраняется на постоянном уровне: 0,14 – 0,15 моль/(л·мин). Эффективная константа скорости роста полимерной цепи и доля активных центров от исходного НБЛ также не претерпевают заметных изменений и находятся на уровне 657 – 719 моль/(л·мин) и 80 – 91 %, соответственно. Рассчитанные величины констант передачи полимерной цепи на толуол и гексен-1 – 0,27 и 0,15 л/(моль·мин), соответственно, подтверждают, что в изученных условиях толуол является более активным агентом передачи полимерной цепи в сравнении с гексеном-1. Поэтому нами для дальнейших испытаний был использован толуол.

Изучение микроструктуры синтезированных образцов полибутадиена показало, что присутствие передатчиков цепи в изученных концентрационных интервалах позволяет сохранять заданное соотношение *цис*-1,4-, *транс*-1,4- и 1,2-звеньев.

3.2 Опытнo-промышленные испытания по производству полибутадиена

Оптимальными для модификации пластических масс являются полибутадиены с вязкостью по Муни – 40-60 ед. и растворной вязкостью (динамическая вязкость 5,43 % раствора каучука в толуоле) – 150-200 мПа·с. Это достигается при следующих характеристиках полимера: $M_n=(130-160)\times 10^3$ г/моль; $M_w/M_n= 1,5-2,5$; содержание 1,2-звеньев 12-15 %. Дополнительным требованием к полибутадиену является низкое, не более 0,02 %, содержание гель-фракции.

Результаты лабораторных исследований показали, что при полимеризации бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, полимер с заданными свойствами может быть получен при следующих условиях: концентрация каталитической системы 0,0002-0,0004 моль/л; мольное соотношение МД:НБЛ = 0,1; температура полимеризации 70 °С; концентрация мономера в реакционной среде 1,3 моль/л; концентрация толуола в реакционной среде 0,46 моль/л; растворитель – гексан.

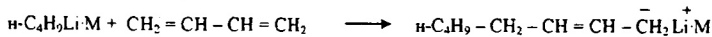
Опытнo-промышленные испытания по производству литиевого полибутадиена (СКД-Л) проводились на заводе СКИ ОАО «Нижнекамскнефтехим». Технологическая схема производства СКД-Л включала следующие основные стадии: подготовка мономера и каталитической системы, полимеризация, стабилизация, дегазация, регенерация возвратного растворителя, сушка и упаковка каучука. Отличительной особенностью схемы было применение фильтрации раствора полимера перед дегазацией.

В ходе опытнo-промышленных испытаний было показано, что рекомендованные условия полимеризации обеспечивают получение полибутадиена с требуемыми показателями. Были произведены партии СКД-Л с вязкостью по Муни – 53-56 ед., растворной вязкостью (динамическая вязкость 5,43 % раствора каучука в толуоле) – 155-175 мПа·с, $M_n=(130-160)\times 10^3$ г/моль; $M_w/M_n= 1,5-2,5$, содержанием 1,2-звеньев 12-15 % и массовой долей гель-фракции менее 0,02 %.

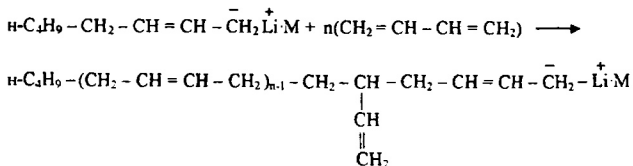
Также было отмечено, что в отличие от образцов полибутадиена, полученных в лабораторных условиях периодическим способом и имеющих линейную структуру (фактор ветвленности *g* равен 1), для некоторых партий СКД-Л, выпущенных в промышленных условиях непрерывным способом, отмечено отклонение фактора ветвленности от 1,0 до 0,98. Наиболее отчетливо данный эффект наблюдался для образцов с пониженной растворной вязкостью. Было установлено, что протекание реакций ограничения роста полимерной цепи сформировавшимися макромолекулами (оценивали снижением растворной вязкости полимера при прочих равных условиях) при полимеризации бутадиена-1,3 под действием иницирующей системы МД:НБЛ характерно для завершающего этапа процесса (при конверсии мономера более 80%), при температуре более 75 °С и только в случае полимеризации непрерывным методом.

Таким образом, литературные данные и полученные результаты позволяют предположить следующий механизм процесса полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии иницирующей системы на основе НБЛ, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния:

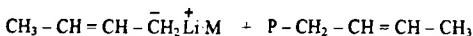
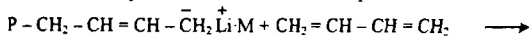
1. Реакция иницирования:



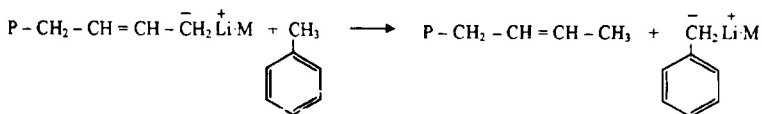
2. Реакция роста цепи:



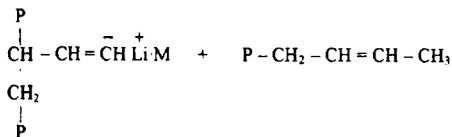
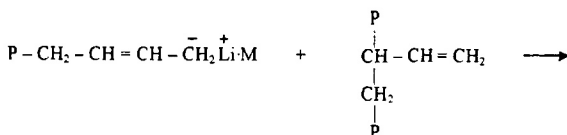
3. Реакция передачи цепи на мономер:



4. Реакция передачи цепи на растворитель (толуол):



5. Реакция передачи цепи на полимер:



где: P – полимерная цепь; M – модификатор (полифункциональный алкоголят натрия и магния).

3.3 Результаты испытаний опытных партий полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев

Испытание выпущенных партий СКД-Л при модификации пластических масс проводилось на заводе Полистиролов ОАО «Нижнекамскнефтехим» путем планомерной замены полибутадиена зарубежного производителя на СКД-Л при выпуске поли-

стирола марки «825 ES». В результате испытаний было показано, что использование полибутадиена, полученного в промышленных условиях в присутствии каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, позволяет получать пластические массы с требуемым комплексом свойств (табл. 9).

Табл. 9. Свойства полистирола марки «825 ES», произведенного при использовании различных типов полибутадиенов.

Наименование показателя	Норма по ТУ 2214-126-05766801-2003	Массовое соотношение СКД-Л : Каучук А* в рецептуре полистирола			
		0 : 100	50 : 50	75 : 25	100 : 0
Прочность при разрыве, МПа	Не менее 21,0	24,5	28,0	27,8	28,3
Относительное удлинение, %	Не менее 45,0	52,0	61,6	58,1	60,8
Ударные свойства по Изоду, Дж/м	Не менее 96,0	110,0	114,7	120,5	118,1
Прочность при изгибе, МПа	Не менее 35,0	45,5	49,6	49,1	48,7
Глянец под углом 60°	Не менее 50,0	67,0	75,5	74,5	73,4

Примечание: Каучук А – полибутадиен зарубежного производства

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлена замена пирофорного алкилалюминийгалогенида на стабильный гексахлор-*n*-ксилол при галоидировании неодаканоата неодима, используемого в синтезе анионно-координационных каталитических систем.

2. Показано, что полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы на основе неодаканоата неодима осуществляется преимущественно на двух типах активных центров. Выявлено, что более реакционноспособные центры, имеющие низкую вероятность ограничения растущей цепи и образующие полимер с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, менее стабильны в ходе полимеризации. Напротив, менее реакционноспособные центры стабильны и участвуют в образовании макромолекул с меньшим содержанием *цис*-1,4-звеньев на протяжении всего процесса полимеризации. Основным фактором, приводящим к повышению доли высокорекционноспособных центров, является увеличение содержания галоидирующего агента.

3. Установлено, что на начальном этапе полимеризации бутадиена-1,3 под действием каталитической системы на основе неодаканоата неодима происходит образование разветвленных макромолекул. Определено, что протекание реакции передачи растущей цепи на полимер характерно только для более реакционноспособных центров.

4. Показано, что модификация каталитических систем на основе соединений неодима алкилалюмоксанами приводит к повышению начальной скорости полимеризации диенов, обусловленному изменением доли активных центров относительно введенного неодима и/или эффективной константы роста полимерных цепей. Определены условия, позволяющие целенаправленно изменять указанные кинетические параметры процесса полимеризации.

5. Установлено, что метилалюмоксан по способности к активации каталитических систем на основе соединений неодима превосходит других представителей гомологического ряда алкилалюмоксанов. Высказано предположение, что обнаруженный эффект обусловлен минимальными стерическими затруднениями при диполь-дипольном взаимодействии модификатора с активным центром полимеризации.

6. Установлено, что при конверсии мономера более 80% и температуре более 75 °С процесс полимеризации бутадиена-1,3 непрерывным способом с использованием инициирующей системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, включает реакцию передачи растущей цепи на полимер.

7. Показано, что модификация каталитических систем на основе соединений неодима и *n*-бутиллития позволяет существенно расширить диапазоны значений молекулярно-структурных характеристик синтезируемых диеновых эластомеров. Закономерности, полученные при изменении компонентного состава каталитических систем и параметров полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена, позволили установить условия синтеза *цис*-1,4-полибутадиена, *цис*-1,4-полиизопрена и полибутадиена со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев с заданной топологической и микро-структурой.

8. Установлено, что вулканизаты на основе образцов разработанных *цис*-1,4-полидиенов с улучшенными характеристиками, синтезированных с использованием каталитических систем на основе соединений неодима, модифицированных алкилалюмоксанами, по комплексу физико-механических свойств соответствуют характеристикам лучших промышленных аналогов, а в случае *цис*-1,4-полибутадиена по показателям «Сопротивление раздиру», «Эластичность по отскоку» и «Усталостная выносливость» превосходят их.

9. Разработанные на основании полученных результатов исследования исходные данные для проектирования промышленного производства бутадиенового каучука под действием каталитической системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, легли в основу введенной в 2007 году в эксплуатацию промышленной установки по получению полибутадиена методом анионной полимеризации в растворе (СКД-Л) мощностью 50 000 тонн/год в ОАО «Нижекамскнефтехим».

Публикации в научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Ахметов, И.Г. Повышение каталитической активности системы $\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_9\text{C}(\text{O})\text{O})_3 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ / И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов А.Г., И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. №1. – С.311-313.
2. Ахметов, И.Г. Влияние полярных добавок на стереоспецифическую полимеризацию бутадиена / И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов А.Г., И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. №1. – С.319-322.
3. Ахметов, И.Г. Молекулярно-структурные характеристики бутадиенового каучука, полученного на каталитической системе версатат неодима - диизобутилалюминийгидрид-гексахлор-п-ксилол / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Н. Махиянов, А.С. Хачатуров // Каучук и резина. – 2007. № 5. – С.2-5.
4. Ахметов, И.Г. Влияние температуры полимеризации на молекулярные характеристики бутадиенового каучука, полученного на неодимсодержащей каталитической системе / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов // Каучук и резина. – 2008. № 2. – С.2-4.
5. Гильманов, Х.Х. Промышленная реализация технологии получения «литиевого» полибутадиена / Х.Х. Гильманов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов, В.С. Глуховской, Н.М. Евтишина // Каучук и резина. – 2008. № 5. – С.35-38.
6. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «неодимового» полибутадиена: влияние концентрации мономера и катализатора / И.Г. Ахметов, А. Г. Сахабутдинов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова, Г.С. Дьяконов // Каучук и резина. – 2008. № 6. – С.2-4.
7. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «неодимового» полибутадиена: влияние концентрации галогенирующего агента / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, А.Г. Сахабутдинов, Г.С. Дьяконов // Каучук и резина. – 2009. № 3. – С.7-10.
8. Ахметов, И.Г. Влияние температуры на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-структурные характеристики полибутадиена, полученного на литийсодержащей иницирующей системе / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, А.Г. Сахабутдинов, В.С. Глуховской, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, О.А. Калашникова // Каучук и резина. – 2009. № 4. – С.4-6.
9. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «литиевого» полибутадиена: влияние концентрации мономера и иницирующей системы / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т.Бурганов, В.С. Глуховской, О.А. Калашникова, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Э.Ф. Зиганшина // Каучук и резина. – 2009. № 6. – С.2-5.
10. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена в присутствии модифицированной «неодимовой» каталитической системы / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, И.И. Салахов, А.Г. Сахабутдинов, В.Г. Козлов // Каучук и резина. – 2010. № 1. – С.9-11.

11. Мануйко, Г.В., Математическое моделирование процесса полимеризации 1,3-бутадиена на неодимсодержащем катализаторе с учетом полицентровости и передачи цепи на полимер в реакторе периодического действия / Г.В. Мануйко, И.И. Салахов, Г.Б. Аминова, И.Г. Ахметов, Г.С. Дьяконов, В.В. Бронская, Э.В. Демидова // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – Т.44, №2. – С.1-11.
12. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «литиевого» полибутадиена: влияние концентрации толуола и гексена-1 / И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов, Н.П. Борейко, О.А. Калашникова, В.Г. Козлов // Каучук и резина. – 2010. № 3. – С.2-4.
13. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена в присутствии модифицированной «неодимовой» каталитической системы: влияние концентрации хлорирующего агента / Ахметов И.Г., Ахметова Д.Р., Салахов И.И., Сахабутдинов А. Г., Козлов В.Г. // Каучук и резина. – 2010. № 3. – С.4-7.
14. Махиянов, Н. Особенности молекулярной структуры полибутадиенов, полученных с помощью литийсодержащей иницирующей системы / Н. Махиянов, И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52, №6. – С.926-933.
15. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «литиевого» полибутадиена: влияние концентрации модификатора / Ахметов И.Г., Бурганов Р.Т., Борейко Н.П., Калашникова О. А., Глуховской В.С. // Каучук и резина. – 2010. № 4. – С.2-5.
16. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена в присутствии модифицированной «неодимовой» каталитической системы: влияние концентрации метилалюмоксана / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова // Каучук и резина. – 2010. № 5. – С.2-5.
17. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики «неодимового» полиизопрена: влияние концентрации мономера и катализатора / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №9. – С.250-256.
18. Ахметов, И.Г. Полимеризация изопрена на модифицированной «неодимовой» каталитической системе / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83, №12. – С.2056-2059.
19. Ахметов, И.Г. Влияние температуры полимеризации на кинетические параметры процесса и характеристики «неодимового» полиизопрена / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Каучук и резина. – 2011. № 1. – С.2-4.
20. Ахметов, И.Г. Влияние концентрации мономера и катализатора на процесс полимеризации бутадиена / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №6. – С.121-126.
21. Ахметов, И.Г. Влияние температуры на полимеризацию бутадиена в присутствии «модифицированной» каталитической системы / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54, №6. – С.78-82.

22. Салахов, И.И. Полимеризация бутадиена под действием каталитической системы версатат неодима - диизобутилалюминийгидрид-гексахлор-п-ксилол / И.И. Салахов, И.Г.Ахметов, В.Г. Козлов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53, №7. – С.1113-1118.
23. Ахметов, И.Г. Влияние сокатализатора при полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Каучук и резина. – 2011. № 4. – С.2-4.
24. Ахметов, И.Г. Влияние компонентного состава модификатора и его концентрации на процесс полимеризации и молекулярные характеристики литиевого полибутадиена / И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов, О.А. Калашникова, А.Т. Амирханов, В.С. Глуховской // Каучук и резина. – 2011. № 5. – С.2-5.
25. Ахметов, И.Г. Влияние метилалюмоксана на полимеризацию изопрена в присутствии неодимсодержащей каталитической системы / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №19. – С.12-18.
26. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена под действием литийсодержащей иницирующей системы / И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85, №6. – С.1009-1016.
27. Ахметов, И.Г. Метил- и изобутилалюмоксаны – эффективные модификаторы каталитической системы $NdCl_3 \times 3i-C_3H_7OH - Al(i-C_4H_9)_3$ / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов // Каучук и резина. – 2012. № 3. – С.2-6.

Патенты по теме диссертации:

28. Патент 2254923 РФ В 01 J 37/04, С 08 F 4/52. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации сопряженных диенов/ В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов, А.Г. Сахабутдинов, И.Г. Ахметов, О.Н. Нестеров, В.Р. Латфуллин, Т.Г. Бурганов, В.Н. Силантьев. – Оpubл. 27.06.2005. – Бюл. №6.
29. Патент 2268894 РФ С 08 F 4/14, С 08 F 4/52, С 08 F 136/04, В 01 J 37/00. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации сопряженных диеновых углеродов] / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов, А.Г. Сахабутдинов, И.Г. Ахметов, О.Н. Нестеров, В.Р. Латфуллин, Т.Г. Бурганов, В.Н. Силантьев. – Оpubл. 27.01.2006. – Бюл. №3.
30. Патент 2361888 РФ С 08 F 36/06, С 08 F 36/08, С 08 F 4/44. Способ получения катализатора полимеризации и сополимеризации сопряженных диенов / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов, И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова, А.Г. Сахабутдинов, А.Т. Амирханов, И.А. Беланогов, О.В. Рухлядев. – Оpubл. 20.07.2007. – Бюл. №20.
31. Патент 2339651 РФ С 08 F 36/06, С 08 F 236/10, С 08 F 4/48. Способ получения полимеров бутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов, О.А. Калашникова, Т.Г. Бурганов, В.В. Силитрин, А.Г. Сахабутдинов. – Оpubл. 27.11.2008. – Бюл. №33.

32. Патент 2405000 РФ С 08 F 36/06. Способ получения полимеров и сополимеров бутадиена со стиролом / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов, О.А. Калашникова, А.Г. Сахабутдинов, В.С. Глуховской, Т.Г. Бурганов, Г.Ю. Милославский, А.А. Зайдуллин. – Оpubл. 27.11.2008. – Бюл. №33.
33. Патент 2402574 РФ С 08 F 136/06. Способ получения полимеров бутадиена / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Н.Р. Гильмутдинов, В.С. Глуховской, В.В. Ситникова, А.Г. Сахабутдинов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов, Г.Ю. Милославский. – Оpubл. 27.10.2010. – Бюл. №30.
34. Патент 2422468 РФ С 08 F 36/06, С 08 F 136/06, С 08 F 4/44. Способ получения полимеров и сополимеров сопряженных диенов / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова, А.М. Вагизов, А.Г. Сахабутдинов, А.Т. Амирханов, И.А. Беланогов, И.Р. Мисбахов. – Оpubл. 27.06.2011.–Бюл.№38.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

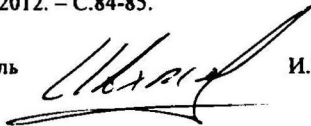
35. Ахметов, И.Г. О механизме образования п-аллильной структуры в каталитических системах на основе октаноата неодима / И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов, Н. Махиянов, А.Р. Шангареева // «Нефтехимия-2002» : тез. докл. VI международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов. – Нижнекамск, 2002. – С.122-124.
36. Ахметов, И.Г. О механизме образования п-аллильной структуры, как фрагмента активного центра, в каталитических системах на основе октаноата неодима / И.Г. Ахметов, А.Г. Сахабутдинов, И.М. Давлетбаева, Н. Махиянов, А.Р. Шангареева // «III Кирпичниковские чтения» : тез. докл. юбилейной научно-методической конференции. – Казань, 2003. – С.326-328.
37. Ахметов, И.Г. Анализ свойств СКД неодимового производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» / И.Г. Ахметов, Н.М. Евтишина, И.И. Салахов, Э.Ф. Зиганшина, Т.Г. Бурганов // «Нефтехимия-2005» : тез. докл. VII международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов. – Нижнекамск, 2005. – С.50-52.
38. Салахов, И.И. Каталитические системы в синтезе полибутадиена / И.И. Салахов, И.Г. Ахметов, А.Ш. Зиятдинов, Г.С. Дьяконов // «История науки и техники - 2005» : тез. докл. VI международной научной конференции. – Уфа, 2006. – С.155-162.
39. Ахметов, И.Г. Модификация СКД неодимового с целью снижения хладотекучести / И.Г. Ахметов И.И., Салахов, А.Ш. Зиятдинов // «Нефтегазопереработка и нефтехимия» : тез. докл. XIV международной научно-практической конференции. – Уфа, 2006. – С.122-124.
40. Ахметов, И.Г. Влияние условий синтеза на свойства «неодимового» полибутадиена / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIII международной научно-практической конференции. – Москва, 2007. – С.75-77.

41. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена-1,3 на модифицированных неодимовых каталитических системах / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Д.Р. Ахметова // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIII международной научно-практической конференции. – Москва, 2007. – С.77-79.
42. Ахметов, И.Г. Молекулярно-структурные и физико-механические характеристики бутадиенового каучука, полученного на каталитической системе версатат неодима – диизобутилалюминийгидрид – гексахлорпаракилол / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Н. Махиянов // «Наука о полимерах 21 веку» : тез. докл. IV всероссийской Каргинской конференции. – Москва, 2007. – С.247-248.
43. Ахметов, И.Г. Способ повышения активности катализаторов полимеризации сопряженных диенов / И.Г. Ахметов, И.И. Салахов, Э.Ф. Зиганшина, Д.Р.Ахметова //«Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIV международной научно-практической конференции. – Москва, 2008. – С.38-39.
44. Ахметов, И.Г. Влияние условий синтеза катализатора на молекулярные характеристики «неодимового» полибутадиена / И.Г. Ахметов, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIV международной научно-практической конференции. – Москва, 2008. – С.40-41.
45. Гильманов, Х.Х. Промышленная реализация технологии получения литиевого полибутадиена / Х.Х. Гильманов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов, В.С. Глуховской, Н.М. Евтишина. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIV международн. научно-практич. конф. – Москва. 2008. – С.41-43.
46. Евтишина, Н.М. Применение каучука СКД- L , полученного на литиевом катализаторе, в производстве шин и РТИ / Н.М. Евтишина, И.Г. Ахметов, В.Н. Борисенко, И.С. Плеханова // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XIV международной научно-практической конференции. – Москва, 2008. – С.43-44.
47. Ахметов, И.Г. Влияние температуры на кинетические параметры полимеризации бутадиена, в присутствии литийсодержащей иницирующей системе / И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов, О.А. Калашникова, И.И. Салахов // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XV международной научно-практической конференции. – Москва, 2009. – С.65-66.
48. Ахметов, И.Г. Новые литийсодержащие иницирующие системы для производства полибутадиенов / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской, А.Г. Сахабутдинов // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XV международной научно-практической конференции. – Москва, 2009. – С.67-68.
49. Ахметов, И.Г. Получение *цис*-1,4-полиизопрена на модифицированных неодимсодержащих каталитических системах / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, А.М. Вагизов, З.Ф. Сиразутдинова // «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы.

Технологии» : тез. докл. XVI международной научно-практической конференции. – Москва, 2010. – С.123-124.

50. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена-1,3 на высокоактивных неодимовых каталитических системах / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, И.И. Салахов / «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVI международной научно-практической конференции. – Москва, 2010. – С.126-127.
51. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена в присутствии модифицированной каталитической системы на основе карбоксилата неодима / И.Г. Ахметов, Д.Р. Ахметова, Э.Ф. Зиганшина // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVII международной научно-практической конференции. – Москва, 2011. – С.57-59.
52. Ахметов, И.Г. Влияние сокатализатора при полимеризации изопрена на неодим-содержащей каталитической системе / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов, З.Ф. Сиразутдинова // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVII международн. научно-практич. конф. – Москва, 2011. – С.59-60.
53. Амирханов, А.Т. Производство литиевого полибутадиена на ОАО «Нижекамскнефтехим»: итоги и перспективы / А.Т. Амирханов, Н.П. Борейко, А.Г. Сахабутдинов, Р.Т. Бурганов, И.Г. Ахметов, О.А. Калашникова // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVII международной научно-практической конференции. – Москва, 2011. – С.60-61.
54. Ахметов, И.Г. Метил- и изобутиллаюмоксаны – эффективные модификаторы каталитической системы $NdCl_2 \times 3i-C_3H_7OH - Al(i-C_4H_9)_3$ / И.Г. Ахметов, А.М. Вагизов, З.Ф. Малова // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVIII международной научно-практической конференции. – Москва, 2012. – С.40-41.
55. Гильманов, Х.Х. Новые потребительские свойства диеновых эластомеров производства ОАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ» / Х.Х. Гильманов, А.Г. Сахабутдинов, Н.П. Борейко, И.Г. Ахметов // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» : тез. докл. XVIII международной научно-практической конференции. – Москва, 2012. – С.84-85.

Соискатель



И.Г. Ахметов

Тираж 100 экз.

Заказ № 61

ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Офсетная лаборатория

420015,

г. Казань, ул. К. Маркса, 68

