

DOI: 10.15643/vnpm-2023-63

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГАДОЛИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Стяжкин Д.В., Асфандияров Б.А.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория полимерной химии, Уфа, Россия

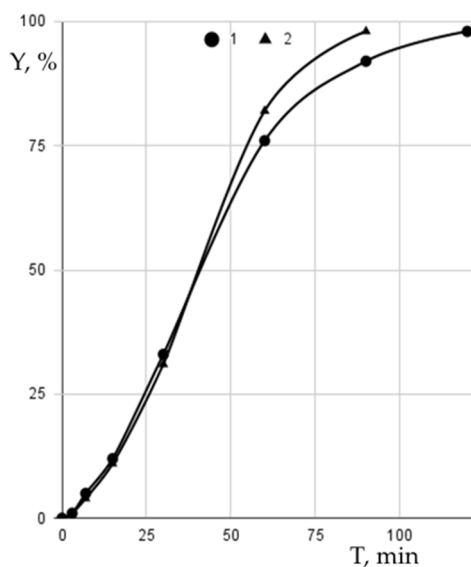
e-mail: styazhkin.dv@yandex.ru

Проведено исследование кинетики полимеризации изопрена под действием двухкомпонентной каталитической системы на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния активированного триизобутилалюминием. Все операции осуществляли в атмосфере аргона. Катализатор готовили путем смешения суспензии изопропанольного сольвата хлорида гадолиния с триизобутилалюминием в течение одного часа при $T = -20^{\circ}\text{C}$. Полимеризацию проводили в ампулах, снабженных самозатягивающимися крышками. Реакцию останавливали путем добавления в раствор осадителя (метанол) содержащего 0.5% агидола-1. Полученный полимер сушили под вакуумом до постоянной массы, выход определяли гравиметрически. Обнаружено, что гадолиниевый катализатор менее активен в полимеризации изопрена по сравнению с неодимовым, приготовленным по той же технологии. Так выход за час полимеризации для неодимового катализатора составляет 85% [1], а для гадолиниевого 75%, при степени вхождения спирта $n = 2.8$ для неодимовой системы и $n = 2.1$ для гадолиниевой. При этом более низкая активность каталитических систем на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния, по сравнению с неодимовыми, обусловлена чрезвычайно низкой константой скорости инициирования. В связи с этим, уравнение для скорости полимеризации W не позволяет определить кинетические параметры полимеризации:

$$W = k_p [C_a][C_m]$$

где C_m – концентрация мономера, C_a – концентрация активных центров.

Решена обратная задача определения кинетических параметров элементарных стадий;



определены константы скоростей реакций инициирования и роста цепей, а также начальная концентрация предреакционных центров. Среднее значение констант скорости роста цепи и констант скорости инициирования для гадолиниевой системы составили $k_p = 5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{мин}^{-1}$, $k_i = 4.5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{мин}^{-1}$. Показано, что расчетные и экспериментальные данные имеют хорошие совпадения с высоким коэффициентом корреляции ($0.9963 \div 0.9999$) Кинетические кривые выхода полиизопрена имеют s-образный вид (рис.).

Рис. Конверсионные кривые полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, активированного триизобутилалюминием $\text{GdCl}_3 \cdot n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{-ТИБА}$. 1: $n = 1.86$, 2: $n = 2.01$.

Литература

1. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 63-70.