

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА НЕОДИМА

© 1998 г. В. С. Бодрова, Е. П. Пискарева, Л. Ф. Шелохнева, И. А. Полетаева

Государственное предприятие

"Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева"
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 06.04.98 г.

Принята в печать 21.05.98 г.

Разработан способ получения активного гомогенного катализатора полимеризации изопрена на основе спиртовых сольватов хлорида неодима. Определено число активных центров полимеризации под влиянием катализаторов, различающихся по степени дисперсности (гомогенный, квазигомогенный, гетерогенный). С применением кинетического метода проведена оценка относительных констант передачи цепи на мономер. Гомогенный катализатор обладает более высокой стереоизбирательностью по сравнению с его квазигомогенным аналогом и обеспечивает эффективное управление ММР полимера.

Закономерности ионно-координационной полимеризации сопряженных диенов на *цис*-регулирующих лантаноидсодержащих катализаторах широко исследуются [1, 2]. Так, довольно подробно изучена зависимость активности и специфичности действия катализаторов от их состава и условий полимеризации. Однако дисперсность катализаторов обсуждается лишь в единичных работах [3–5].

В подавляющем большинстве лантаноидсодержащие системы циглеровского типа, обладающие достаточно высокой активностью, гетерогенны. В то же время для полимеризации олефинов с успехом применяются гомогенные катализаторы на основе соединений Ti, V, Co в сочетании с метилалюмоксаном [6]. Недавно появились сообщения об использовании подобных катализаторов для полимеризации диенов. Авторы работы [7] использовали для синтеза растворимых катализаторов полимеризации диенов наряду с производными Ti, V, Co также карбоксилат неодима. Синтезированный полизопрен содержал не более 87% *цис*-1,4-звеньев.

Большим преимуществом редкоземельных катализаторов является возможность регулирования ММ образующихся полимеров посредством реакций переноса с участием алюминийорганиче-

ских соединений (АОС) [8], что обеспечивает заданный уровень эластических свойств каучука. Очевидно, что управление ММР полидиенов наиболее эффективно осуществляется при использовании гомогенных катализитических систем.

Задачей настоящего исследования является синтез активного гомогенного катализатора на основе спиртовых сольватов хлорида неодима в комбинации с АОС и водой путем варьирования его состава, изучение кинетических закономерностей процесса полимеризации изопрена под влиянием гомо- и гетерогенных катализаторов, сравнительное изучение ММ характеристик и мицроструктуры полученных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию и все операции по подготовке растворителей, мономеров, компонентов катализатора проводили в атмосфере аргона.

Катализатор готовили смешением суспензии спиртового сольвата хлорида неодима ($\text{NdCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$) в толуоле и толуольного раствора АОС в присутствии небольших количеств сопряженного диена. В качестве ROH использовали изопропиоловый (ИПС) и циклогексиловый (ЦГС) спирты, а в качестве АОС – триизобутилалюминий (ТИБА), дизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ) и продукты

Таблица 1. Активность суспензии и жидкой фазы катализаторов на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в полимеризации изопрена (мольное соотношение Nd : ТИБА : диен = 1 : 12 : 1)

Опыт, №	ROH	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Nd}}$, моль/моль	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}}$, моль/моль	Выход полимера, %	$\frac{\text{Nd}_{жф}}{\text{Nd}_{исх}}$, моль/моль	$\frac{M_0}{\text{Nd}_{жф}} \times 10^{-3}$, моль/моль	Выход полимера, %
				суспензия катализатора		жидкая фаза катализатора	
1	ИПС	0.25	0.02	95	0	-	0
2*	»	2.5	0.21	67	13	20	26
3*	»	6.0	0.5	0	0	-	0
4**	»	0.25	0.5	60	7	35	36
5	ЦГС	0.3	0.05	91	0	-	0
6*	»	2.5	0.21	56	40	6	83
7*	»	6.0	0.5	0	0	-	0
8**	»	0.3	0.5	66	11	22	53

* Спиртовые сольваты синтезировали "in situ".

** H_2O в соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{Nd} = 6$ вводили в сформированный катализатор через 3 ч после подачи ТИБА.

их взаимодействия с водой ($\text{AOC} + n\text{H}_2\text{O}$). Последние получали, прикапывая расчетное количество воды к толуольным растворам ТИБА или ДИБАГ ($\text{Al} = 1$ моль/л) при температуре $-5\dots-10^\circ\text{C}$. После прекращения выделения газа реакционную смесь выдерживали при 40°C в течение 1 ч. В результате получали бесцветный и прозрачный раствор.

Полимеризацию проводили в изопентане при 20°C в течение 0.5 ч. Начальная концентрация мономера в реакторе M_0 составляла 1.5 моль/л, а концентрация суспензии катализатора $\text{Nd}_{исх} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л.

Концентрацию неодима в катализаторах определяли весовым методом, основанным на осаждении редкоземельного элемента щавелевой кислотой. Параметры ММР полизопрена определяли на гель-хроматографе "Waters-200", калиброванном по стандартным образцам ПС; растворитель толуол. Для оценки дисперсности катализаторов использовали метод динамического светорассеяния и метод седиментации (ультрацентрифуга "Beckman", скорость 4×10^4 об/мин, ускорение $1.45 \times 10^5 g$, время 1 ч). Микроструктуру полизопрена (содержание 3,4-звеньев) определяли по ИК-спектрам ("Specord IR-75").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование каталитической активности систем на основе хлорида неодима

Опыт работы с катализаторами на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сочетании с ТИБА или ДИБАГ показал, что они являются суспензиями и при хранении разделяются на две фазы – осадок и прозрачную бесцветную надосадочную жидкость. Последняя не содержит редкоземельных элементов и не обладает каталитической активностью. Носителем активных центров полимеризации является гетерофаза, окрашенная в случае добавления небольших количеств сопряженного диена в коричневый цвет. Размер частиц осадка, определенный методом динамического светорассеяния, составляет $(5\dots8) \times 10^3$ нм.

Традиционно гидроксилсодержащие соединения, в частности воду, используют для дезактивации катализаторов. В связи с этим для их приготовления применяют как правило производные лантаноидов, тщательно осущенные от воды. Как видно из данных табл. 1, увеличение содержания H_2O в составе сольватов $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от 0.2 до 2.5 моль приводит к значительному снижению активности катализаторов на их основе.

Таблица 2. Активность супензии и жидкой фазы катализаторов на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ и ($\text{AOC} + n\text{H}_2\text{O}$) в полимеризации изопрена (мольное соотношение $\text{Nd} : \text{Al} : \text{дион} = 1 : 12 : 1$)

Опыт, №	РОН	АОС	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}}$, моль/моль	Выход полимера, %	$\frac{\text{Nd}_{\text{жф}}}{\text{Nd}_{\text{исх}}}$, моль/моль	$\frac{M_0}{\text{Nd}_{\text{жф}}} \times 10^{-3}$, моль/моль	Выход полимера, %
компоненты катализатора				супензия катализатора	жидкая фаза катализатора		
9	ИПС	ТИБА	0	92	0	—	0
10	»	»	0.25	96	8	13	80
11	»	»	0.5	28	19	5	70
12	»	»	1.0	0	0	—	0
13	ЦГС	ТИБА	0	79	0	—	0
14	»	»	0.25	89	7	13.5	65
15	»	»	0.5	70	42	6	74
16	»	»	0.5	38	38	2.6	99
16цф*	»	»	0.5	—	36	2.8	96
17	»	ДИБАГ	0	68	0	—	0
18	»	»	0.25	79	0	—	0
19	»	»	0.5	26	0	—	0

* Здесь и в табл. 3 "цф" означает, что раствор катализатора в данном опыте был подвергнут процедуре центрифугирования.

Продукты взаимодействия кристаллогидратов $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со спиртами при добавлении АОС не способны к формированию катализатора полимеризации изопрена. В том случае, если в составе сольватов хлорида неодима вода и спирт содержатся в соизмеримых количествах (2–3 моль/моль Nd), то при их обработке ТИБА наблюдается частичный переход редкоземельного металла в жидкую фазу, которая приобретает красно-коричневую окраску и активность в полимеризации диенов (табл. 1, опыты 2, 6).

Введение воды в катализаторы, сформированные из безводных сольватов, также приводит к появлению редкоземельного металла в жидкой фазе (табл. 1, опыты 4, 8). Напрашивается вывод, что продукты взаимодействия ТИБА с водой (алкилалюмоксаны) участвуют в формировании катализатора, растворимого в толуоле. Для проверки этого предположения в следующей серии опытов в качестве АОС мы использовали продукты взаимодействия ТИБА и ДИБАГ с водой. Заметим, что указанные соединения сами по себе не активны в полимеризации изопрена.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что замена ТИБА на продукт его взаимодействия с водой, синтезированный при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 0.25$, во всех рассмотренных случаях приводит к некоторому повышению активности супензии катализаторов. Жидкая фаза содержит при этом 7–8% от исходного редкоземельного элемента и обладает каталитической активностью. Увеличение соотношения $\text{Al} : \text{H}_2\text{O}$ до 0.5, отвечающего условию синтеза тетраизобутилалюмоксана [9], вызывает рост содержания редкоземельного элемента в надосадочной жидкости до 20–40% от исходного. При этом активность супензий катализаторов снижается. Продукты взаимодействия ТИБА с водой, полученные при эквимольном соотношении — полиалкилалюмоксаны $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}-(\text{Al}-\text{O}-)_n$, не формируют катализаторов.

Таким образом, применение в качестве сокатализатора тетраизобутилалюмоксана способствует максимальной степени перевода катализатора в жидкую фазу. Сохранение концентрации

Таблица 3. Активность гомогенных и квазигомогенных катализаторов на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ в полимеризации изопрена (мольное соотношение Nd : Al : диен = 1 : 18 : 20)

Опыт, №	ROH	AOC	$\frac{\text{Nd}_{\text{ЖФ}}}{\text{Nd}_{\text{исх}}}$, моль/моль	$\frac{M_0}{\text{Nd}_{\text{ЖФ}}} \times 10^{-3}$, моль/моль	Выход по- лимера, %	Содержание 3,4-звеньев, %
			компоненты катализатора		жидкая фаза катализатора	
20	ЦГС	ТИБА	86	5.8	89	2.2
20цф	»	»	55	9.0	77	2.1
21	ЦГС	Тетраизобутил- алюмоксан	89	5.6	90	1.7
21цф	»	»	89	5.6	87	1.6
22	ИПС	ТИБА	82	6.1	89	2.1
22цф	»	»	6	75	43	2.2
23	ИПС	Тетраизобутил- алюмоксан	93	5.4	90	1.7
23цф	»	»	83	6.3	82	1.8

неодима в жидкой фазе на постоянном уровне после центрифугирования ее в жестких условиях (табл. 2, катализаторы 16, 16цф) позволяет сделать вывод о том, что она является гомогенной.

Что касается использования ДИБАГ в качестве исходного AOC, то зависимость активности суспензии от количества воды носит характер, аналогичный описанному для ТИБА. Однако жидкая фаза во всей серии опытов не содержит Nd и не вызывает полимеризации изопрена. Это следовало ожидать, учитывая большую склонность продуктов взаимодействия ДИБАГ с водой к ассоциации [10], что снижает их реакционную способность.

При сопоставлении данных табл. 1 и 2 обращает на себя внимание более резкое снижение активности катализаторов на основе гидратированных сольватов $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с катализаторами на основе безводных комплексов $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ при сходных соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}$. По-видимому, устойчивость гидратов $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ препятствует образованию спиртовых сольватов хлоридов лантаноидов, что в свою очередь затрудняет алкилирование лантаноида при взаимодействии с AOC.

Степень дисперсности лантаноидсодержащих систем зависит не только от природы AOC, но и от количества сопряженного диена, участвующего в их формировании. Как видно из табл. 3, при

увеличении соотношения диен : Nd в стандартных гетерогенных системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ -ТИБА-диен до 20 их жидкая фаза приобретает активность в полимеризации изопрена. При этом она содержит ~80–85% от $\text{Nd}_{\text{исх}}$ независимо от природы спирта (табл. 3, опыты 20, 22). В катализитических системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ -тетраизобутилалюмоксан-диен при соотношении диен : Nd = 20 : 1 концентрация Nd в жидкой фазе также резко повышается и составляет ~90% от $\text{Nd}_{\text{исх}}$ (табл. 3, опыты 21, 23).

Однако при центрифугировании в жестких условиях обнаруживается существенное различие в поведении сравниваемых катализаторов. Так, для систем, содержащих ТИБА, наблюдается значительное уменьшение концентрации Nd в жидкой фазе (особенно в случае системы с ИПС) (табл. 3, опыты 20цф, 22цф), а для систем, содержащих тетраизобутилалюмоксан, концентрация Nd практически не изменяется (табл. 3, опыты 21цф, 23цф).

Следовательно, жидкая фаза катализаторов, сформированных с тетраизобутилалюмоксаном, является гомогенной, в то время как системы, содержащие ТИБА, при повышении дозировки диена в их составе из гетерогенного состояния переходят лишь в квазигомогенное.

Таким образом, путем сочетания повышенной концентрации диена в каталитической системе,

Таблица 4. Молекулярные параметры полизопрена, образовавшегося на различных стадиях полимеризации

Катализатор	Раствор катализатора	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Суспензия катализатора (опыт 13)	Гетерогенный	9	160	540	3.4
		17	250	790	3.2
		33	410	1200	2.9
		65	430	1400	3.3
		79	500	1400	2.8
Жидкая фаза катализатора (опыт 20)	Квазигомогенный	12	150	480	3.2
		18	190	620	3.3
		34	280	900	3.2
		62	340	1000	2.9
		89	460	1200	2.6
Жидкая фаза катализатора (опыт 22)	Квазигомогенный	13	160	640	4.0
		20	205	760	3.7
		31	330	960	2.9
		89	410	1200	3.0
		18	210	550	2.6
Жидкая фаза катализатора (опыт 21)	Гомогенный	28	350	800	2.3
		49	420	1000	2.4
		77	510	1200	2.4
		90	580	1200	2.1
		26	340	980	2.9
Жидкая фаза катализатора (опыт 23)	Гомогенный	40	440	1100	2.5
		53	480	1200	2.5
		90	520	1400	2.7

содержащей тетраизобутилалюмоксан, удалось создать гомогенный катализатор полимеризации.

Кинетические закономерности полимеризации изопрена

С целью выяснения особенностей полимеризации изопрена на гомогенной, квазигомогенной и гетерогенной системах были определены молекулярные параметры полимеров, образующихся

на последовательных стадиях полимеризации под влиянием этих систем.

В табл. 4 приведены данные ГПХ для нескольких серий опытов, проведенных с использованием гетерогенного катализатора (табл. 20, опыт 13), квазигомогенных систем (табл. 3, опыты 20, 22) и их гомогенных модификаций (табл. 3, опыты 21, 23). Графическая обработка полученных данных (рис. 1) показала, что для всех исследованных систем экспериментальная зависимость обратной

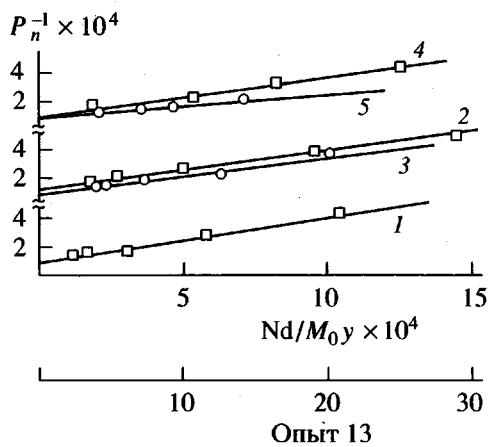


Рис. 1. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии изопрена. 1 – опыт 13, 2 – опыт 20, 3 – опыт 21, 4 – опыт 22, 5 – опыт 23.

величины среднечисленной степени полимеризации P_n^{-1} от конверсии y соответствует теоретическому уравнению для полимеризации по механизму “живых” цепей с участием передачи цепи на мономер [11]

$$P_n^{-1} = \frac{I^*}{M_0 y} + \frac{k_t^m}{k_p}, \quad (1)$$

где I^* – концентрация активных центров; k_p , k_t^m – константы скорости роста и передачи цепи с участием мономера. Это позволило определить долю активных центров I^*/Nd и величину относительной константы передачи цепи с участием мономера k_t^m/k_p (табл. 5).

Исходная гетерогенная система на основе безводного сольвата $NdCl_3 \cdot 3\text{ЦГС}$ (опыт 13) является

высокоэффективной – доля активных центров равна 0.15. Заметим, что ранее [8] нами были получены близкие значения доли активных центров (0.13–0.15) для аналогичной катализитической системы на основе $NdCl_3 \cdot 3\text{ИПС}$.

Модификация гетерогенного катализатора посредством повышения дозировки непредельного соединения, переводящая его в квазигомогенное состояние (опыты 20, 22), одновременно значительно повышает его эффективность – доля активных центров возрастает от 0.13–0.15 до 0.24–0.26.

Гомогенные катализитические системы, синтезируемые при использовании тетраизобутилалюмоксана в сочетании с повышенной дозировкой непредельного соединения (опыты 21, 23), также высокоэффективны – доля активных центров равна 0.16–0.22.

Весьма интересным представляется то обстоятельство, что значения относительной константы переноса цепи с участием мономера оказались практически одинаковыми для всех исследованных систем (табл. 5). По-видимому, предложенные нами модификаторы, переводя гетерогенную катализитическую систему в квази- или гомогенное состояние, не оказывают влияния на природу активного центра.

Микроструктура цепей и молекулярные параметры полизопрена

Полизопрен, полученный на гомогенной системе, обладает улучшенной микроструктурой. Как видно из табл. 3, при переходе от квазигомогенного к гомогенному катализатору прослеживается

Таблица 5. Кинетические параметры полимеризации изопрена

Опыт, №	РОН	АОС	Диен : Nd, моль/моль	Доля активных центров	$(k_t^m/k_p) \times 10^4$
13	ЦГС	ТИБА	1	0.15	1.0
20	»	»	20	0.24	1.1
21	»	Тетраизобутилалюмоксан	20	0.22	0.8
22	ИПС	ТИБА	20	0.26	1.0
23	»	Тетраизобутилалюмоксан	20	0.16	1.0

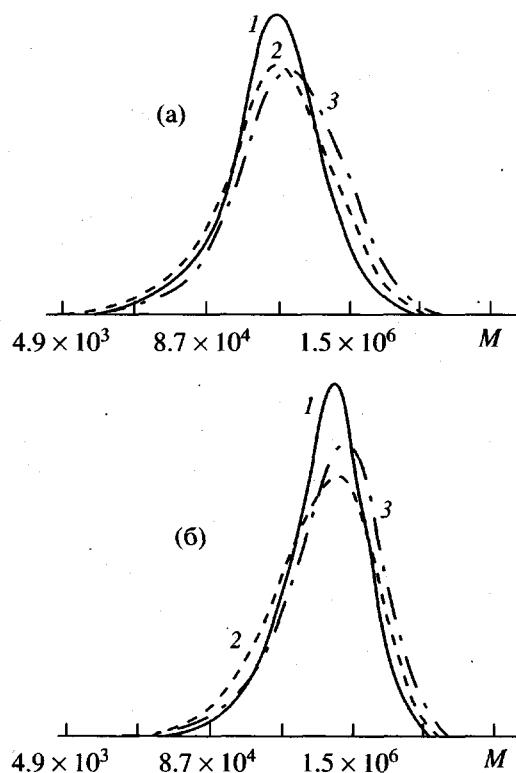


Рис. 2. Нормированные хроматограммы образцов полиизопрена, полученных под действием гомогенного (1), квазигомогенного (2) и гетерогенного (3) катализаторов. 1 – опыт 21, 2 – опыт 20, 3 – опыт 13. Выход полимера, %: а – 18 (1), 18 (2), 17 (3); б – 90(1), 89(2), 79(3).

тенденция к снижению содержания 3,4-звеньев в полимере.

Сравнительный анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров, представленных в

табл. 4, показывает, что индекс полидисперсности M_w/M_n образцов, полученных на гетерогенной системе (опыт 13), находится в интервале 2.8–3.4. В случае квазигомогенных систем значения данного показателя изменяются в том же диапазоне (опыты 20, 22). Полиизопрен, синтезируемый на гомогенных системах (опыты 21, 23), отличается более узким распределением, приближающимся к теоретическому распределению для полимеризации по механизму “живых” цепей с участием переноса цепи на мономер ($M_w/M_n \rightarrow 2$ [12]).

Наглядно различия в ММР образцов полиизопрена, синтезируемых на гомогенной, квазигомогенной и гетерогенной системах, показаны на рис. 2, где приведены нормированные хроматограммы полимеров, образующихся на начальной и конечной стадиях полимеризации. Видно, что в случае квазигомогенного и гетерогенного катализаторов распределение расширено; полимер обогащен высокомолекулярной фракцией и содержит структуры с ММ порядка нескольких миллионов. Очевидно, эти сложные структуры формируются в процессе роста цепей на малых частицах, присутствующих в данных катализических системах.

ММР полиизопрена

Особенно четко разница между гомогенной и квазигомогенной системами проявилась в их поведении при регулировании ММ полимеров с помощью активного агента передачи цепи – ДИБАГ. Молекулярные параметры регулированных и нерегулированных образцов полиизопрена, а также условия их получения приведены в табл. 6.

Таблица 6. Влияние ДИБАГ на молекулярно-массовые параметры полиизопрена

Катализатор	РОН	ДИБАГ : Nd, моль/моль	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Гомогенный (опыт 21)	ЦГС	0	580	1200	2000	2.1
		6	130	460	1200	3.5
Квазигомогенный (опыт 20)	»	0	460	1200	2300	2.6
		6	85	580	2000	6.8
Гомогенный (опыт 23)	ИПС	0	520	1400	2400	2.7
		6	145	550	1600	3.8
Квазигомогенный (опыт 22)	»	0	410	1200	2300	3.0
		6	80	600	1900	7.5

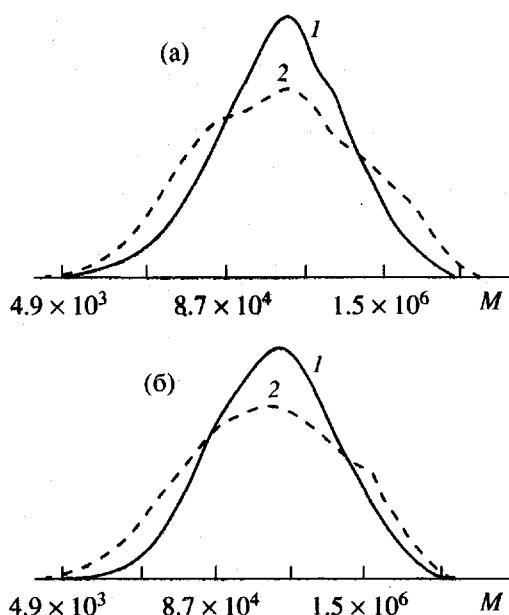


Рис. 3. Влияние ДИБАГ на ММР образцов полизопрена, образующихся под действием гомогенного (1) и квазигомогенного (2) катализаторов. а – система с ЦГС, б – система с ИПС.

В варианте с гомогенным катализатором наблюдается сильное снижение M_n , M_w и M_z вследствие реакций переноса с участием ДИБАГ при соответствующем расширении распределения ($M_w/M_n = 3.5\text{--}3.8$) (табл. 6, опыты 21, 23).

В случае квазигомогенной системы снижение M_w выражено менее резко, а величины z -средней молекулярной массы M_z , наиболее чувствительные к высокомолекулярной фракции, уменьшаются совсем незначительно. Причина состоит в том, что упомянутые выше сложные структуры полимер–катализатор устойчивы к реакциям переноса и продолжают наращивать свою массу в процессе полимеризации. Распределение расширяется, индекс полидисперсности возрастает до 6.8–7.5 (табл. 6, опыты 20, 22).

На рис. 3 приведены для сравнения нормированные хроматограммы регулированных образцов полизопрена, полученных на гомогенных и квазигомогенных системах (системы с ЦГС и с ИПС). Вклад, вносимый полимер–катализаторными частицами, очевиден в случае обеих квазигомогенных систем.

Следует отметить, что прочностные и эластические свойства СКИ во многом определяются

характером ММР полимера и чрезмерное расширение ММР ухудшает свойства каучука.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось разработать способ формирования высокоактивного, гомогенного катализатора на основе редкоземельных элементов. Определены кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полизопрена, синтезированного под влиянием гомогенной, квазигомогенной и гетерогенной систем. Показано, что гомогенный катализатор обладает более высокой стереоселективностью и обеспечивает эффективное управление ММР полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
2. Kormer V.A., Lobach M.I., Bubnova S.V., Poletayeva I.A., Skuratov K.D. // Kautch. Gummi, Kunstst. 1991. V. 44. № 6. S. 522.
3. Hsieh H.L., Yeh G.H.C. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
4. Zhi G., Chun-ling G., Yu-lian Z., Zhao L., Wang F. // J. Catal. 1991. V. 12. № 1. P. 47.
5. Liu X., Pang Sh., Sun T., Yang J. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1992. V. 15. № 4. P. 224.
6. Нехаева Л.А., Кренцель Б.А., Ходжаева В.Л., Рыков С.Д., Артамонова С.Д., Антипова Е.М., Ганичева С.И., Бойцов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 32. № 1. С. 84.
7. Ricci J., Italia S., Comitani C. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 17. P. 514.
8. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Бубнова С.В., Корнер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2301.
9. Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н., Лариков Е.И., Жигач А.Ф., Федотова Р.И. А.с. 170493 СССР // Б.И. 1965. № 9. С. 21.
10. Boleslawski M., Serwatowski J. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 254. № 2. P. 159.
11. Nanda V.S. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 497. P. 949.
12. Litt M., Szwarc M. // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 159.

**Polymerization of Isoprene
with a Neodymium Chloride-Based Homogeneous Catalyst**

V. S. Bodrova, E. P. Piskareva, L. F. Shelokhneva, and I. A. Poletaeva

*Lebedev State Research Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract—A method for preparing an active homogeneous catalyst of isoprene polymerization on the basis of alcoholic solvates of neodymium chloride was developed. For polymerization initiated by the catalysts with varying dispersity (homogeneous, quasi-homogeneous, heterogeneous), the number of active centers was determined. The relative rate constants for chain transfer to monomer were estimated using the kinetic method. It was found that the homogeneous catalyst shows higher stereoselectivity when compared to its quasi-homogeneous analog and more effectively controls the molecular mass distribution of the resulting polymer.