

4. Zhorin V. A., Beluza Y. M., Ivanov V. V., Epstein Y. V., Enikolopian N. S., Bykov V. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 2. P. 677.
 5. Казакевич А. Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 147 с.
 6. Николаев А. Ф. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Л., 1986. 56 с.

Научно-производственное объединение
«Биотехника»

Поступила в редакцию
28.12.88

Институт химической физики
АН СССР

УДК 541.64 : 547.256.5

Г. М. Черненко, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова,
Б. А. Долгоплоск

цис-СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ЛАНТАНИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ГАЛОИД-ИОНОВ

Установлено, что катализитические системы на основе карбоксилатов (алкоголятов) лантанидов, химически связанных с поверхностью силикагеля, вызывают образование полимеров диенов, содержащих преимущественно 1,4-цис-звенья (76–95%). Показано, что наличие галоид-ионов в составе лантанидного катализатора не является обязательным условием для получения *цис*-полимеров бутадиена и изопрена.

Известно, что все *цис*-регулирующие катализитические системы для полимеризации бутадиена и изопрена на основе лантанидов содержат в своем составе атом галогена, например $\text{LnHal}_3 + \text{R}_3\text{Al}$ [1], $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3 + \text{R}_2\text{AlCl} + \text{R}_3\text{Al}$ [2], органолантаниддилюориды [3]. Лантанидные катализитические системы, ни один из компонентов которых не содержит атома галогена, стереоспецифичны для *транс*-полимеризации тех же мономеров: $\text{Ln}(\text{OR}'')_3 + \text{R}_3\text{Al}$ или $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3 + \text{R}_3\text{Al}$ [4] и LnR_3 , [5].

В настоящей работе нами изучена стереоспецифичность действия при полимеризации бутадиена и изопрена катализитических систем на основе карбоксилатов и алкохисоединений лантанидов, нанесенных на поверхность мелкодисперсного SiO_2 (аэросила).

Ранее нами было показано [6], что при взаимодействии изопропилата неодима с гидроксильными группами активированного аэросила происходит полный переход неодима из раствора на поверхность носителя, сопровождающийся выделением 1 моля спирта на 1 атом неодима, и образова-

OR
ние соединения общей формулы $[\text{SiO}_2]—\text{O}—\text{Nd}—\text{O}$. Таким же образом на
поверхность SiO_2 наносили карбоксилаты лантанидов. Были получены

катализаторы, содержащие 1–4 вес.% лантанида на силикагеле, и изучена стереоспецифичность действия синтезированных соединений в сочетании с триизобутилалюминием (ТИБА) при полимеризации бутадиена и изопрена.

Катализатор готовили смешением суспензии изопропилата или карбоксилята лантанида на носителе в толуоле с раствором ТИБА в толуоле ($\text{Al} : \text{Ln} = (10–20) : 1$). Толуольную суспензию катализатора вводили шприцем в стеклянную ампулу, содержащую смесь мономера с растворителем (гексаном или гептаном), и ампулу помещали в терmostat. Полимеры осаждали спиртом, высушивали в вакууме и определяли микроструктуру методом ИК-спектроскопии.

**Полимеризация диенов под влиянием лантанидных катализаторов,
не содержащих галоид-ионов, нанесенных на аэросил**

Соединение Ln	c_{Ln}^* вес.% к SiO_2	ТИБА, Ln МОЛЬ МОЛЬ		$c_{\text{МОН}}^*$ МОЛЬ Л	c_{Ln}^* МОЛ.% К МО- НОМЕ- РУ	T°	Время, ч	Выход поли- мера, %	Микроструктура, % звеньев			
		1,4- цис	1,4- транс						1,2-	3,4-		
Бутадиен												
$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Nd}$	4	15	2,6	0,1	50	3	15,5	92,5	5,0	2,5		
	1	15	2,0	0,1	22	72	20,0	95,0	2,0	3,0		
	1	10	2,0	0,1	50	5,5	23,5	85,0	10,0	5,0		
$(\text{RCOO})_3\text{Ln}$	3	15	2,5	1,0	50	8	81,0	94,0	3,0	3,0		
	2	15	2,5	1,0	50	4	83,0	94,5	3,0	2,5		
Изопрен												
$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Nd}$	1	20	2,0	0,1	50	10	9,0	76,5	17,0	0	6,5	
	3	15	2,7	0,9	50	8	31,5	88,0	4,5	0	7,5	
	2	15	3,0	1,0	50	4	23,0	92,0	0	0	8,0	

Экспериментальные данные, приведенные в таблице, показывают, что системы, которые содержат карбоксилат (алкоголят) лантанида, химически связанный с поверхностью силикагеля, обладают сравнительно небольшой активностью в полимеризации диенов, но вызывают образование полимеров, содержащих преимущественно 1,4-цис-звенья (76–95%).

Следовательно, наличие галоид-ионов в составе лантанидного катализатора не является обязательным условием для получения цис-полимеров бутадиена и изопрена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18, № 12. P. 3345.
2. Throckmorton M. C. // Kautschuk und Gummi Kunststoffe. 1969. B. 22, № 6. S. 293.
3. Воллерстейн Е. Л., Глебова Н. Н., Гольштейн С. Б., Завадовская Э. Н., Шараев О. К., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.
4. Чигир Н. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
5. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 375.
6. Черненко Г. М., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 536.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
4.I.1989