

УДК 541(64+127):547.315

© 1991 г. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, З. М. Сабиров,
Г. А. Толстиков

**СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ — КАТАЛИЗАТОРЫ
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ**

Обзор

Обобщены результаты исследований в области полимеризации со-пряженных диенов на *цис*-регулирующих лантаноидсодержащих катализаторах ионно-координационного типа. Рассмотрено влияние состава катализаторов, строения мономера и условий полимеризации на их активность и стереоспецифичность. Проанализированы факторы, влияющие на молекулярно-массовые характеристики полимеров, и приемы регулирования последних. На основании результатов изучения пластоэластических, физико-механических и эксплуатационных характеристик «лантаноидных» полидиенов и вулканизаторов рассмотрены перспективы их использования.

Получение стереорегулярных полидиенов (синтетических каучуков общего назначения) базируется на использовании в полимеризационных процессах катализаторов типа Циглера — Натта на основе соединений *d*-металлов. Со времени открытия этих катализаторов уже в течение более трех десятилетий идет непрерывная работа по их совершенствованию. Один из этапов этой работы связан с использованием соединений *f*-элементов, и прежде всего лантаноидов. Лантаноидные катализаторы обеспечивают получение полибутадиена и полизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (до 98—99%). В таком совершенстве структуры макроцепей заложена основа высоких технологических и эксплуатационных свойств как каучуков, так и их вулканизаторов; это предопределило развитие работ по изучению возможностей лантаноидных катализаторов.

Основная информация в этой области начала накапливаться лишь в последние годы в СССР, Китае, Италии и других странах. В СССР значительный вклад в развитие работ, связанных с изучением и применением лантаноидных катализаторов в полимеризации диенов, внесли исследования, проводимые под руководством Б. А. Долгоплоска. Особенно это касается индивидуальных лантаноидорганических соединений и выявления закономерностей сополимеризации диенов. Достигнутые результаты привели к тому, что у специалистов по полимеризации диенов произошла существенная эволюция во взглядах на лантаноидные катализаторы. Отношение к ним как к экзотике, представляющей, казалось бы, сугубо академический интерес, стало меняться. В настоящее время можно говорить не только о перспективности этих катализаторов, но и о начале их реального использования.

В связи с этим необходимо подчеркнуть, что отнесение лантаноидов к категории редкоземельных элементов в достаточной мере условно. По своему содержанию в земной коре они не уступают ряду широко используемых металлов [1]. В настоящее время выделение и разделение лантаноидов не представляет особой проблемы, однако до сих пор около 90% от их общего количества используется в виде концентратов и смесей [2]. Мировые ресурсы редкоземельных элементов оцениваются в 45 млн. тонн [3], однако в настоящее время, по данным работы [4], используют в промышленности лишь около 25 тыс. тонн в год.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Для полимеризации диенов были предложены разнообразные лантаноидсодержащие катализаторы, причем наибольший интерес из них представляют *цис*-регулирующие. Первые данные появились в середине 60-х годов и касались систем, состоящих из сочетания безводного хлорида трехвалентного лантаноида и триалкилалюминия [5–9]. Информация о полимеризации бутадиена с их помощью была весьма скучной, однако выяснилось главное — катализаторы $\text{LnCl}_3\text{--AlR}_3$, хотя они и малоактивны, приводят к образованию полидиена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев. Вскоре появились сообщения [10–13] о более активной разновидности катализаторов, состоящей из карбоксилата лантаноида, алкилалюминийгалогенида и триалкилалюминия и приводящей к образованию полибутадиена и полизопрена с содержанием *цис*-звеньев 92–98%. В ходе работы с тригалогенидами лантаноидов было установлено, что добавление спиртов к системам $\text{NdCl}_3\text{--AlR}_3$ сильно увеличивает скорость полимеризации диена при сохранении высокой *цис*-стереоспецифичности [14]. Плодотворность такого пути активации подтверждается тем, что одновременно появились сообщения [15–18] об использовании в составе катализаторов комплексных соединений галогенидов лантаноидов $\text{LnHal}_3\cdot 3L$, где L — органический электронодонорный лиганд.

Известные на сегодня лантаноидные катализитические системы ионно-координационного типа можно разделить на четыре основные группы, первые три из которых являются *цис*-регулирующими.

Группа I. Исходное соединение лантаноида представлено его тригалогенидом либо комплексным соединением галогенида $\text{LnHal}_3\cdot nL$. В качестве добавки к галогенидам лантаноидов, либо в качестве лиганда L в составе указанных комплексов применяются различные органические соединения.

Это алифатические спирты, в первую очередь этиловый [14, 18–23] и изопропиловый [24–29], фенол и его производные [14, 30], галоидсодержащие спирты [14, 30], циклические эфиры [29, 31, 32], алифатические эфиры ортофосфорной кислоты, и прежде всего трибутилfosфат [15–18, 33–36], алифатические и ароматические сульфоксиды [15, 16, 27, 37], а также разнообразные амины [29, 38, 39]. Запатентовано использование триалкилфосфитов [40], гексаметилфосфортриамида [41], органических N-окисей [42]. Изучен полимернанесенный катализатор, лантаноидная компонента которого содержит полимерный лиганд — сополимер стирола с 2-(метил-сульфинил)этилметакрилатом [43]. Запатентован высокоактивный катализатор, в котором комплекс галогенида лантаноида с органическим электронодонором вынесен на тонкодисперсный твердый инертный носитель [44].

Тригалогениды лантаноидов не растворяются в углеводородах; перевод их в комплексные соединения $\text{LnHal}_3\cdot nL$ приводит в некоторых случаях к появлению растворимости, что достигается, например, при использовании в качестве лиганда L трибутилфосфата, некоторых сульфоксидов, высших спиртов. Основная причина увеличения активности не связана с изменением растворимости лантаноидной компоненты, поскольку при использовании в составе катализаторов одинаково нерасторимых в углеводородах NdCl_3 и $\text{NdCl}_3\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ наблюдается большое различие в скорости полимеризации диена [14].

Высказано предположение [14], что органический лиганд L в силу своих электронодонорных свойств понижает положительный заряд на ионе лантаноида и за счет увеличения степени ковалентности связей Ln-Hal облегчает алкилирование лантаноида при реакции $\text{LnHal}_3\cdot nL$ с AlR_3 . Следует учесть, что в тригалогенидах лантаноидов связи Ln-Hal имеют высокую ионность [45], хотя у них есть и ковалентная составляющая [46]. Судя по спектроскопическим и дифрактометрическим данным [29, 32, 47], наличие органического лиганда, действитель-

Таблица 1

Сравнение кристаллографических и молекулярных параметров некоторых соединений неодима [29, 32]

Соединение	Пространственная группа	Число молекул в элементарной ячейке	Nd—Hal, Å (среднее)	Плотность, г/см³	Состояние	Координационное число
NdCl_3	$P\bar{b}_3/m$	10	2,90	4,139	Полимер	9
$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{TGF}$	$P2_1/c$	4	2,67	0,968	Мономер	7
$\text{NdCl}_3 \cdot 3(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$	$P\bar{1}$	1	2,79	1,042	Димер	7
$\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{TGF}$	$P\bar{1}$	2	2,86	1,144	Мономер	7
$\text{NdBr}_3 \cdot 4(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$	$Pbc\bar{a}$	8	2,89	—	»	7

но, влияет на природу связей Ln—Hal, зафиксировано уменьшение длины этих связей (табл. 1), что позволяет говорить об увеличении степени их ковалентности. В этом случае отмечается также расширение электронного облака $4f$ -орбитали и увеличение возможности ее участия в образовании связей [47]. У представленных в табл. 1 комплексных соединений координационная сфера далека от насыщения и в ней должны быть доступные «свободные» места. В связи с этим необходимо учесть, что координационное число иона трехвалентного лантаноида обычно больше 7 и доходит до 12 [48]. Увеличение координационной ненасыщенности $\text{NdCl}_3 \cdot nL$ по сравнению с NdCl_3 , является тем важнейшим фактором, который следует принять во внимание при сопоставлении активности катализитических систем на основе этих соединений.

Кроме этого необходимо учесть существенное изменение кристаллической решетки тригалогенида лантаноида при образовании комплекса $\text{LnHal}_3 \cdot nL$, как это видно из данных табл. 1. Структура кристаллов $\text{NdHal}_3 \cdot 4L$ основана на упаковке дискретных молекул, комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot 3L$ ассоциирован в димеры. Молекулы NdHal_3 связаны ионными галогенными мостиками, тогда как между мономерными молекулами $\text{NdHal}_3 \cdot 4L$ действуют лишь значительно более слабые силы Ван-дер-Ваальса. Наличие органического лиганда L приводит к более рыхлой упаковке. Полагают [32], что все эти факторы определяют различие в стабильности кристаллов LnHal_3 и $\text{LnHal}_3 \cdot nL$ в неполярной среде, а это в свою очередь влияет на протекание реакции образования активных центров.

II группа. В этих трехкомпонентных катализаторах исходная лантаноидная компонента не содержит галоген, а является карбоксилатным, фосфонатным, алкоголятым, хелатным соединением. Используют солиmono- и дикарбоновых кислот C_1-C_{22} [49, 50], но прежде всего такие карбоксилаты, которые растворяются в углеводородах, например октацисоаты [10–12, 49–54], нафтенаты [13, 17, 18, 49, 54–59], стеараты [49, 60–62]. Из фосфонатов необходимо отметить соли ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты [13, 18, 60–63]. В алкоголятах лантаноидов $\text{Ln}(\text{OR})_3$ алифатический радикал может содержать от 1 до 20 атомов углерода [49, 64, 65], предпочтительно не менее четырех. Запатентовано также использование алкоголятов на основе ароматических спиртов [49, 66], тиоалкоголятов [64–66], амидов [64, 65] и большого ряда других производных лантаноидов [49], а также гидрида лантаноида [67]. Хелатные соединения лантаноидов в основном представлены β -дикетонатами [13, 18, 49, 60]. В полимернанесенных катализаторах лантаноидная компонента представлена солью сополимера стирола или этилена с акриловыми кислотами [43, 68–70], карбоксилированного полистирола, спиртого дивинилбензолом, или карбоксилированного полиэтилена [71]. Связи Ln—O в таких соединениях более ковалентны, чем в низкомолекулярных карбоксилатах [43, 70]. Указанные полимерные соли образуют клубки, структура которых определяется наличием внутримолекулярных узлов сетки [43, 72]. Такие катализаторы могут быть отделены от реакционной смеси и повторно использованы [71].

В катализитических системах этой группы, помимо лантаноидсодержащего соединения и AlR_3 , обязательно наличие третьего компонента, содержащего способный к обмену галоген. Для этой цели используют прежде всего алкилалюминийгалогениды [10, 12, 13, 18, 49, 51, 53–61, 64, 65], а также алкилтитангалогениды [64, 65], галогениды некоторых металлов III–VI и VIII групп периодической системы элементов [13, 49, 64, 65], галогенводородные кислоты [10, 13, 49, 51, 64, 65], галогены в элементарном виде [10], алкилхлорсиланы [73–76]. Роль этой третьей компоненты, очевидно, сводится к галоидированию лантаноида за счет обменных реакций. Предельное галоидирование исходного LnX , до LnHal , маловероятно, хотя полностью исключить его нельзя. Алкилироваться под действием AlR_3 и давать *цис*-регулирующие активные центры могут, по-видимому, и образующиеся на промежуточных стадиях производные типа LnX_2Hal и LnXHal_2 . Если идет глубокое галоидирование, то должны образовываться активные центры, идентичные катализаторам группы I. Во всяком случае установлено практическое равенство констант скорости реакции роста для этих двух видов катализитических систем [77]. Имеются патенты [67, 78–82] по использованию добавок электронодоноров к катализаторам группы II для их активации. При этом, по-видимому, образуются комплексы типа $\text{LnXHal}_2 \cdot nL$ или $\text{LnHal}_3 \cdot nL$ и за счет этого достигается более полное вовлечение лантаноида в катализитический процесс.

Целесообразно отнести ко второй группе катализитические системы, состоящие из безгалоидного металлоорганического производного лантаноида и галоидирующего агента. Так, сочетание *трикс*-(2,4-диметил-1,4-пентадиен)неодима и этилалюминийдихлорида катализирует полимеризацию бутадиена с образованием полимера, содержащего 97,8% *цис*-1,4-звеньев [83]. Стереоспецифичность системы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Nd}_2 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}$ заметно хуже; полибутадиен содержит 77% *цис*-1,4-звеньев [84]. К образованию полибутадиена и полизопрена с преимущественным содержанием в цепи *цис*-звеньев (81–97%) приводят и катализаторы, состоящие из $R_3\text{Nd}$ (где R – бензол или триметилсилилметил) в сочетании с галоидирующими агентами, которые добавлены в количестве, необходимом для образования RNdCl_2 [85].

III группа. К двум основным группам по своей высокой стереорегулирующей способности примыкает третья группа катализаторов, в которых лантаноидная компонента представляет собой соединение со смешанными заместителями у лантаноида, из которых как минимум один является галогеном.

Достаточно подробно изучены гомогенные катализаторы $(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NdCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{AlR}_3$ [86–92], а также аналогичные системы, содержащие другие лантаноиды [93] и галогены [94]. Следует также отметить катализаторы на основе алкоголятических производных $\text{Ln} \cdot (\text{OR}')_{3-n}\text{Cl}_n \cdot \text{AlR}_3$, где $0 < n < 3$ [30, 89, 95–97]. Активность системы $\text{Nd}(\text{OR}')\text{Cl}_2 \cdot \text{AlR}_3$ резко возрастает в том случае, когда лантаноидную компоненту используют в виде комплекса с ТГФ [30], который, по-видимому, выполняет те же функции, что и органические лиганда в катализаторах первой группы. Предложено [98] применение гидроксигалогенидов лантаноидов $\text{Ln}(\text{OH})_{3-n}\text{Cl}_n$ (где $n=0,1–2,9$), которые в сочетании с бидентатным электронодонором и AlR_3 образуют катализаторы *цис*-полимеризации диенов.

Запатентованы катализаторы на основе окислов лантаноида [99–103]. Их приготовление начинается с обработки окисла нафтеновыми кислотами и соляной кислотой в углеводородной среде, после добавления AlR_3 , в эту реакционную смесь образуется активный катализатор. Исходя из состава, можно предположить образование соединения лантаноида со смешанными заместителями, например $\text{Nd}(\text{RCOO})_{3-n}\text{Cl}_n$.

К этой же группе можно отнести катализаторы, состоящие из сочетания циклопентадиениллантаноиддихлорида [104–106] или индениллантаноиддихлорида [106, 107] и AlR_3 . Активность этих систем увеличивается при введении добавок ТГФ и (или) HCl . ТГФ-комpleксы алкил-,

арил- или аллиллантоидгалогенидов в сочетании с AlR_3 эффективно катализируют *цис*-полимеризацию диенов [108–111]. Необходимо отметить, что исходные металлоорганические производные должны иметь не менее двух атомов галогена у лантаноида: системы типа $\text{R}_2'\text{LnHal}-\text{AlR}_3$ не катализируют полимеризацию диена [112].

Катализаторы трех рассмотренных групп обладают высокой стереоспецифичностью и приводят к образованию полибутадиена и полизопрена с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 98–99 %. Общим для этих катализаторов является обязательное наличие галоидного производного лантаноида либо галоидирующего агента. В противном случае *цис*-стереоспецифичность не реализуется. Однако в последнее время появились данные, опровергающие это достаточно общее правило. Так, каталитические системы, состоящие из карбоксилатов (алкоголятов) лантаноидов, химически связанных с поверхностью силикагеля, и AlR_3 , вызывают образование полидиенов с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев [113, 114].

IV группа. Сочетание карбоксилата, алкоголята либо ацетил-ацетоната лантаноида с триалкиалюминием ($\text{Al} : \text{Ln} = 20–30$) приводит к образованию полибутадиена и полизопрена с содержанием *транс*-1,4-звеньев до 80–90 % [115–117]. Эти системы характеризуются крайне низкой активностью. При использовании дибутилмагния вместо AlR_3 , содержание *транс*-1,4-звеньев в полибутадиене доходит до 98 %, значительно увеличивается при этом и активность [116, 118]. Использование в сочетании с MgR_2 фосфоната лантаноида также приводит к образованию *транс*-полибутадиена [119]. *Транс*-регулирующую активность проявляют также некоторые металлоорганические соединения лантаноидов: эфират трибензилнеодима [85, 120], *трист*-олигобутадиенильные производные [85, 121], π -аллильные производные $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_n$ в виде диоксановых комплексов [122]. При повышении полярности среды за счет добавок ТГФ литийлантаноидсодержащие комплексы приводят к формированию 1,2-полибутадиена [122]. Образование в углеводородной среде полидиенов со смешанной микроструктурой зафиксировано [120] при использовании эфиратов фенилкарбиннеодима. Установлено проявление *транс*-стереоспецифичности при полимеризации изопрена на каталитических системах, состоящих из диэтилалюминийхлорида в сочетании с ацетилакетонатом либо галогенидом лантаноида при соотношении $\text{Al} : \text{Ln} = 20$ [117, 123]. Полизопрен состоит из *транс*-1,4-звеньев (91–96 %), 3,4-звеньев (4–8 %), 1,2-звенья либо отсутствуют, либо составляют не более 1 %. Изопрен может полимеризоваться на алкилалюминийхлоридах по катионному механизму, однако в этом случае образуются циклические продукты [124]. Тем не менее полностью исключить возможность побочных процессов в случае лантаноидсодержащих катализаторов данного типа, по-видимому, нельзя.

Несмотря на проявление лантаноидными катализаторами разнообразной стереоспецифичности, основные усилия сосредоточены на исследовании *цис*-полимеризации диенов.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА *цис*-РЕГУЛИРУЮЩИХ ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

1. Состав катализатора

Природа лантаноида. Активность катализаторов в сильной степени зависит от химической индивидуальности входящего в их состав лантаноида. Катализаторы группы I на основе хлоридов лантаноидов при полимеризации бутадиена и прочих равных условиях располагаются в следующий ряд по своей активности: $\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Gd} > \text{Ce} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{La} > \text{Er} > \text{Sm} > \text{Tm} \approx \text{Yb} \approx \text{Lu}$ [18]. Сопоставление этого ряда с данными о распространенности лантаноидов в земной коре [1] показывает, что лантаноиды с наиболее выраженной каталитической активностью

относятся к числу наиболее распространенных, что ценно с практической точки зрения. Ряды активности в разных работах [13, 31, 34, 60, 125, 126] не совсем совпадают, однако выдерживаются следующие общие закономерности. Активность катализаторов возрастает от лантана к неодиму, причем неодимсодержащие системы обеспечивают наиболее высокие скорости полимеризации во всем ряду лантаноидов. После неодима ход кривой резко нарушается (рис. 1). Необходимо учесть переход европия и самария в двухвалентное состояние под действием такого восстановителя, как AlR_3 [13, 17]. Ответ на вопрос о влиянии валентности на катализитические свойства и возможность их проявления достаточно неоднозначен, поскольку имеются данные о формировании *цикло*-полидиенов на системах, содержащих $\text{LnCl}_2 \cdot n\text{TGF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) [127, 128] или RNdCl [129, 130]. С ростом порядкового номера элемента в иттриевой подгруппе скорость полимеризации сильно понижается. Тяжелые лантаноиды, начиная с эрбия, практически неактивны в *цикло*-полимеризации диенов (рис. 1). Следует учесть, что за счет резкого заглубления f -орбиталей эрбий и стоящие за ним лантаноиды теряют характеристические свойства f -элементов и приобретают свойства d -элементов [131].

Вопрос о глубинных причинах различия в каталитической активности лантаноидов пока не решен, хотя и высказаны некоторые предположения. Прежде всего это явление связывают [17, 18] с различием в числе f -электронов, исходя из гипотезы об участии f -орбитали в образовании связей. Имеются и другие подходы к этой проблеме, когда пытаются найти зависимость между радиусом трехвалентных ионов [132], энергией связей $\text{Ln}-\text{C}$ [133] или эффективным магнитным моментом лантаноидов [134] и проявлением каталитической активности. Последнее обусловлено тем, что лантаноиды по своим магнитным свойствам резко отличаются друг от друга [135]. Выявлена взаимозависимость между константами скорости роста при полимеризации, электроотрицательностью $5d$ -орбитали и потенциалами ионизации лантаноидов и высказана точка зрения о том, что при образовании связей в органических производных лантаноидов существенна роль $5d$ -орбитали [136]. Попытки установить корреляцию между энергией связи $\text{Ln}-\text{Cl}$ и активностью комплексов $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ в полимеризации диенов оказались безуспешными [17].

Все эти подходы приводят к заключению о том, что реакционная способность активного центра полимеризации должна зависеть от лантаноида. Действительно, было установлено, что его химическая индивидуальность в значительной степени влияет на константу скорости реакции роста k_p при полимеризации бутадиена [137, 138], изопрена [54] и пиперилена [139]. Различия в реакционной способности центров подтверждаются и данными по микроструктуре полидиенов. Хотя стереоспецифичность катализаторов практически не зависит от природы лантаноида при полимеризации бутадиена и изопрена, тем не менее слабое изменение содержания *цикло*-1,4-звеньев в полибутадиене все же наблюдается (табл. 2), а в случае полизопрена содержание 3,4-звеньев имеет четко выраженную тенденцию к уменьшению в ряду лантаноидов (табл. 3). При использовании катализаторов на основе лантаноидов иттриевой подгруппы удалось получить полизопрен, содержащий всего 0,5% 3,4-звеньев [141]. В наиболее явной форме зависимость стереоспецифичности катализаторов от природы лантаноида прослеживается на примере полимеризации пиперилена (рис. 2).

Предложено [142] такое обобщение: близость микроструктуры полидиена при вариации лантаноида отражает сходство в химической природе $4f$ -электронов у этих элементов, а разница в активности катализаторов – различие в комплексообразующей способности лантаноидов по отношению к конкретному диену.

Катализаторы на основе наиболее активных в полимеризации лантаноидов обладают близкой стереорегулирующей способностью, к тому же они дают полидиены с примерно одинаковой молекулярной массой

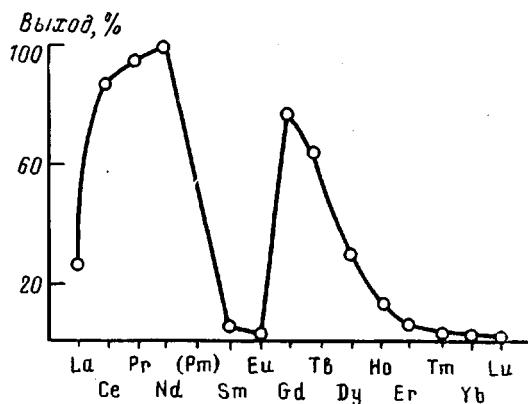


Рис. 1. Зависимость выхода полизопрена от природы лантаноида при полимеризации на катализитических системах $\text{Ln}(\text{нафт})_3 - \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [18]

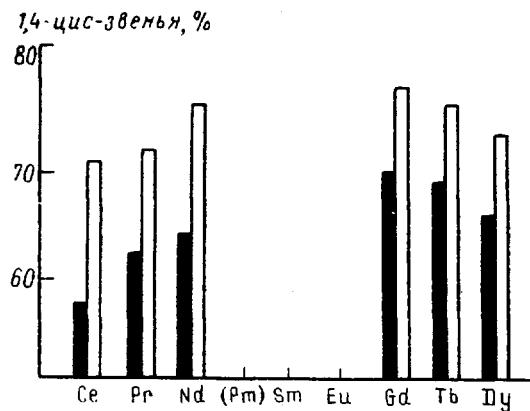


Рис. 2. Зависимость содержания цис-1,4-звеньев в полипиперилене от природы лантаноида в катализитических системах $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации в толуоле (заштрихованная часть) и гептане, 25° [34]

[31, 139, 143]. Таким образом, вполне допустимо применять катализаторы на основе смесей различных лантаноидов, и такие смеси, обогащенные неодимом, были успешно испытаны [116, 144, 145].

Природа лигандов. Системы группы I на основе тригалогенидов лантаноидов представляют наиболее удобный объект для оценки влияния природы галогена на эффективность этих катализаторов. В табл. 4 представлены типичные данные, из которых видно, что фторсодержащие катализаторы дают лишь следовые количества полимера. Остальные галогены по своей активности в составе катализаторов располагаются в ряд $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Микроструктура полибутадиена не зависит от природы галогена в составе лантаноидного катализатора.

Как видно из сопоставления данных табл. 5, такая нечувствительность стереорегулирующей способности к электроотрицательности галоидного лиганда является отличительной особенностью каталитических систем на основе *f*-элементов. Однако это явление наблюдается только при полимеризации бутадиена, что не дает оснований как-то особо выделять лантаноидные катализаторы по этому признаку из круга других ионно-координационных систем. При переходе к другим диенам влияние природы галогена на стереорегулирование начинает достаточно отчетливо проявляться (табл. 4 и 6). В случае иодидов зависимость стереоспецифичности катализатора от природы лантаноида усиливается (табл. 6). Однако зависимость между природой галогена в катализаторе и реакционной способностью его активных центров достаточно сложна

Таблица 2

Микроструктура полибутадиена, полученного на катализитических системах
 $\text{LnCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--Al(C}_2\text{H}_5)_3$ [18]

Лантаноид	Содержание звеньев, %			Лантаноид	Содержание звеньев, %		
	цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-		цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-
Лантан	97,2	2,1	0,7	Тербий	97,9	1,6	0,5
Церий	97,2	2,1	0,7	Диспрозий	97,5	1,9	0,6
Празеодим	97,2	2,2	0,6	Гольмий	96,7	2,8	0,5
Неодим	97,3	2,2	0,5	Эрбий	93,0	6,1	0,9
Самарий	98,0	1,6	0,4	Тулий	90,6	8,7	0,7
Гадолиний	97,3	2,2	0,5	Иттербий	97,1	2,6	0,3

Таблица 3

Влияние природы лантаноида на микроструктуру полизопрена [140]

Лантаноид	Содержание звеньев, %		Лантаноид	Содержание звеньев, %	
	цис-1,4-	3,4-		цис-1,4-	3,4-
Лантан	97,5	2,5	Гадолиний	99,0	1,0
Церий	97,5	2,5	Тербий	99,0	1,0
Празеодим	98,0	2,0	Диспрозий	99,0	1,0
Неодим	98,5	1,5	Гольмий	99,0	1,0
Самарий	98,5	1,5	Эрбий	99,0	1,0

и определяется в целом лигандным окружением лантаноида (табл. 7). Пример проявления цис-регулирующей способности активными центрами, в которых отсутствует галоидная функция непосредственно у *f*-металла, дают катализитические системы на основе ионных комплексов $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_7\text{M}_2\}\text{Ln}\cdot\text{ЗДМЭ--Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3$, где М — ртуть или кадмий, Ln — празеодим или неодим в трехвалентном состоянии, ДМЭ — диметоксиэтан [147]. Эти фторсодержащие катализаторы достаточно активны, однако их стереоспецифичность не очень высока (содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене составляет 73–90%).

Сравнение ряда катализаторов групп I и II по активности показывает [14, 29, 30, 122, 142], что при прочих равных условиях она зависит от органического лиганда L, числа *n* или природы группы X в исходных соединениях $\text{LnHal}_3\cdot nL$ или LnX_3 . При варьировании природы L выявлено изменение ковалентной составляющей связей Ln—Hal, а при изменении числа *n* меняется степень ассоциированности комплекса [29]. Эти параметры определяют легкость алкилирования лантаноидной компоненты катализатора, следовательно, и уровень его активности. При указанных вариантах высокая цис-стереоспецифичность систем $\text{LnHal}_3\cdot nL\text{--AlR}_3$ при полимеризации бутадиена и изопрена сохраняется, однако некоторые различия в микроструктуре в ряде случаев отмечаются [18, 36, 128]. Эти различия невелики, тем не менее они позволяют говорить об определенной неидентичности активных центров, связанной, по-видимому, с неполнотой удаления лиганда L из координационной сферы лантаноида при реакции с AlR₃. В связи с этим необходимо учесть, что ряды активности катализаторов в зависимости от природы L, как оказалось [39], определяются структурой AlR₃. Неидентичность активных центров в системах на основе NaCl₃·3L в условиях варьирования электронодонорного лиганда подтверждают и данные о константах скорости роста [138].

Структура алюминийорганического сокатализатора. Варьирование радикалов в AlR₃ заметно влияет на активность лантаноидных катализаторов. Так, для катализитических систем группы II установлены следующие ряды активности по алюминийорганической компоненте:

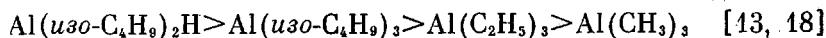


Таблица 4

Влияние природы галогена в составе катализаторов $\text{NdHal}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на их активность и молекулярные характеристики полидиенов [18, 142]

Галоген	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Звенья, %			Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Звенья, %	
			цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-			цис-1,4-	3,4-
			полибутадиен					полизопрен	
Фтор	2	—	95,7	2,5	1,8	—	—	95,2	4,8
Хлор	94	8,3	96,2	3,5	0,3	84	5,7	96,2	3,8
Бром	80	11,0	96,8	2,0	1,2	42	6,6	93,7	6,3
Иод	24	14,8	96,7	2,2	1,1	5	5,8	90,5	9,5

Таблица 5

Влияние электроотрицательности галоидного лиганда на стереоспецифичность ионно-координационных катализитических систем на основе d - и f -элементов

Лиганд	Содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене, %						
	галоген	электроотрицательность по Полишку	Ti [10]	Co [10]	Ni [10]	Nd [18]	U [146]
Фтор	4,0	35	93	98	95,7	—	—
Хлор	3,0	75	98	85	96,2	99,0	—
Бром	2,8	87	91	80	96,8	98,5	—
Иод	2,5	93	50	10	96,7	98,5	—

Таблица 6

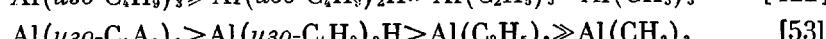
Влияние природы галогена на стереоспецифичность катализитических систем $\text{LnHal}_3\cdot3\text{TB}\Phi\text{--Al(изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации пиперилена в гептане при 25° [34]

Лантаноид	Галоген	Содержание звеньев, %		
		цис-1,4-	транс-1,4-	транс-1,2-
Празеодим	Хлор	71	9	20
	Бром	73	9	18
	Иод	35	34	31
	Хлор	79	3	18
	Бром	83	2	15
	Иод	69	11	20
Гадолиний	Хлор	79	3	18
	Бром	83	2	15
	Иод	69	11	20

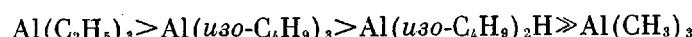
Таблица 7

Характеристики образцов полипиперилена, полученных на празеодимиодиных катализаторах ($\text{Al:Pr}=50$) в гептане при 25°
(Концентрация по лантаноидной компоненте $1\cdot10^{-3}$ моль/л [110])

Катализитическая система	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$[\eta]$, дл/г	Содержание звеньев, %	
				цис-	1,4-
$\text{PrI}_3\cdot3\text{TB}\Phi - \text{Al(изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	30	52	1,1	38	70
$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PrI}_2\cdot2\text{TB}\Phi - \text{Al(изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	5	51	5,1	86	90

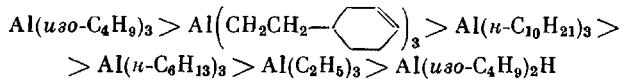


Для систем $\text{LnCl}_3\text{--R'OH--AlR}_3$ выявлена [14] несколько иная последовательность

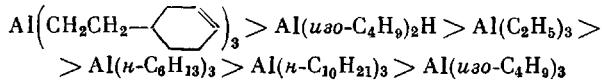


Общей для этих рядов является крайне низкая активность систем, содержащих триметилалюминий, в остальном они заметно различают-

ся. Данные о влиянии природы лиганда L на активность катализатора в условиях варьирования AlR_3 [39] позволяют сделать вывод о том, что какого-то общего единого ряда активности по AlR_3 для лантаноидных катализаторов нет и быть не может. К тому же следует учесть, что условия существенно влияют на зависимость скорости полимеризации диена от AlR_3 . Так, установлено [148], что при температуре полимеризации 25° выход полизопрена понижается в последовательности



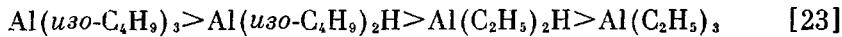
При 80° происходит почти полное обращение этого ряда



Ряды сокаталитической активности AlR_3 зависят также от концентрации этой компоненты: при низкой концентрации неодимового катализатора группы II дизобутилалюминийгидрид обеспечивает более высокую скорость полимеризации бутадиена, чем триизобутилалюминий, а при более высокой концентрации этого же катализатора наблюдается обратная зависимость [149].

По-видимому, способность AlR_3 к ассоциации существенно влияет на активность лантаноидных катализаторов. Факторы, способствующие смещению равновесия в сторону ассоциированной формы (увеличение концентрации AlR_3 , понижение температуры полимеризации), приводят к уменьшению сокаталитической активности алюминийтриалкила [148].

В условиях варьирования AlR_3 изменения в микроструктуре полибутадиена и полизопрена, как правило, не фиксируются [13, 14, 18, 137, 143, 148], либо столь слабы и близки к погрешности определения, что им не придавалось особого значения, особенно если учесть известные для классических титановых систем закономерности [150]. Иного результата и нельзя было ожидать, если рассматривать AlR_3 в указанных системах прежде всего как алкилирующий агент. Однако последние данные заставляют иначе взглянуть на эту проблему. Константы скорости реакции роста при полимеризации и бутадиена [151], и изопрена [54] не совпадают для различных AlR_3 в составе лантаноидных катализаторов. Данные о микроструктуре также дают основание думать о неидентичности активных центров. Установлено, что содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене понижается в ряду



Для полипиперилена наблюдается несколько иная зависимость (табл. 8). Весьма показательно и то, что с ростом температуры полимеризации (рис. 3), а также уменьшением концентрации мономера (рис. 4) влияние типа AlR_3 на стереоселективность лантаноидных катализаторов усиливается.

На активность систем групп I и II заметное влияние оказывает соотношение $\text{Al} : \text{Ln}$ [10, 14, 60, 122, 137]. Зависимость скорости полиме-

Таблица 8

Микроструктура полипиперилена, полученного при 25° в гептане
на катализитических системах $\text{NdCl}_3\text{-ЭТБФ-}\text{AlR}_3$ [152]

AlR_3	Содержание звеньев, %	
	<i>цис</i> -	1,4-
$\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	85	87
$\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$	78	82
$\text{Al}(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})_3$	75	80

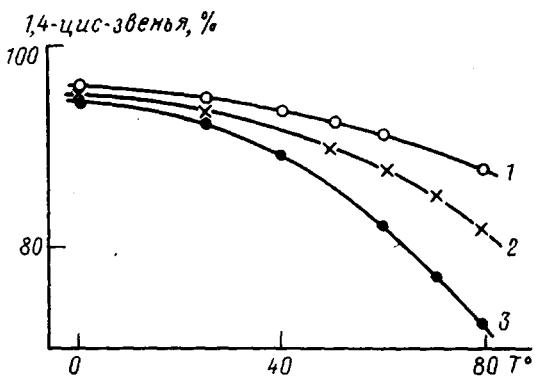


Рис. 3. Влияние температуры полимеризации в толуоле на содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене, полученным на катализитических системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{AlR}_3$. Значения R: 1 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 2 — $\text{Al}(n\text{-C}_{11}\text{H}_{23})_3$, 3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [152]

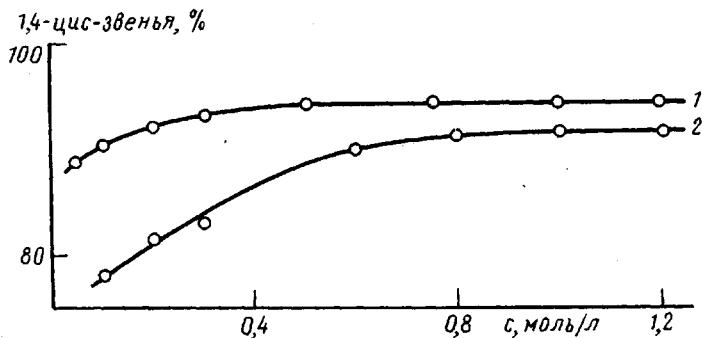


Рис. 4. Влияние концентрации с бутадиена на микроструктуру полимера при полимеризации в толуоле при 25° на катализитических системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{AlR}_3$. Значения R: 1 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ [152]

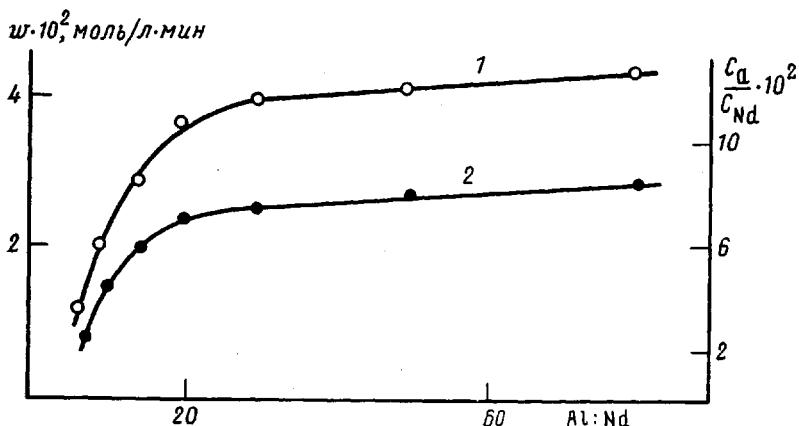


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации (1) и числа активных центров (2) от соотношения Al:Nd при цис-полимеризации бутадиена в толуоле при 25° [137]

ризации и числа активных центров от концентрации AlR_3 (рис. 5) позволяет связать изменения скорости с разной концентрацией идентичных активных центров, поскольку в изученном диапазоне соотношений $\text{Al} : \text{Nd} = 7 - 80$ величина константы скорости роста остается неизменной [137]. С этим согласуются и данные [153] о зависимости между соотношением $\text{Al} : \text{Nd}$, активностью катализатора и его поглощением при 582 нм,

которое обусловлено наличием катализически активных соединений. Изменения микроструктуры полидиенов при варьировании соотношения Al : Ln, как правило, не наблюдаются.

2. Условия полимеризации

Полимеризацию диенов на лантаноидных катализаторах можно проводить и без растворителя [99–102]. Однако в подавляющем большинстве случаев исследовали полимеризацию в растворе. По данным работы [23] активность лантаноидного катализатора понижается в следующем ряду растворителей: циклогексан~*n*-гексан≥*n*-пентан>хлорированный ароматический углеводород>толуол>1-гексен>тетрахлорэтилен≥стирол. Общей для всех найденных рядов [23, 31, 34, 112, 154, 155] является та закономерность, что алифатические углеводороды обеспечивают более высокие скорости полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах, чем ароматические. В ароматических углеводородах скорость полимеризации диенов уменьшается с ростом их основности [34, 112, 154, 155]. Арены уменьшают активность лантаноидного катализатора, даже если они находятся в полимеризационной среде в небольших количествах. Вероятную причину усматривают [155] в конкурирующей координации диена и арена на лантаноидном катализитическом комплексе. Это должно приводить к торможению роста цепи полидиена, что и зафиксировано при определении констант скорости роста k_p . Величина k_p при полимеризации бутадиена и изопрена в гептане в ~3 раза выше, чем при использовании толуола [137, 138, 154]. Это различие еще сильнее выражено при полимеризации пиперилена [139].

Влияния природы растворителя на стереоспецифичность лантаноидных катализаторов групп I и II в процессе полимеризации бутадиена и изопрена при умеренных температурах полимеризации не отмечено. В более жестких температурных условиях микроструктура образцов полибутадиена, полученных в алифатическом и ароматическом углеводородах, не совпадает (рис. 6, табл. 9). Не совпадает она и при проведении полимеризации (25°) в разбавленных растворах с концентрацией бутадиена ниже 0,3–0,4 моль/л [156]. Во всех случаях доля *цис*-1,4-звеньев ниже, а доля *транс*-1,4-звеньев выше при использовании ароматического углеводорода. В этом же растворителе сильнее выражено проявляющееся при повышенной температуре полимеризации влияние природы лантаноида на микроструктуру полибутадиена (табл. 9). Все эффекты в наиболее явной форме выражены в случае полимеризации пиперилена [34, 154] и проявляются даже при 0° (рис. 6).

В отличие от толуола полимеризация в алифатических углеводородах при повышенных температурах ($>50^\circ$) сопровождается заметной дезактивацией лантаноидных катализаторов [10, 57, 157]. Для полимеризации в толуоле характерна несколько более высокая концентрация активных центров, чем в гептане [137]. Учитывая эти факты, свидетельствующие о более высокой стабильности лантаноидных активных центров в среде аро-

Таблица 9

Влияние природы растворителя на микроструктуру полибутадиена, полученного в толуоле и *n*-гептане на катализаторах $\text{LnCl}_3\cdot\text{ЭТБФ}-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при 80° [152]

Лантаноид	Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	
	толуол	<i>n</i> -гептан
Церий	86	93
Празеодим	85	93
Неодим	88	92
Гадолиний	91	93
Тербий	89	90
Диспрозий	83	88

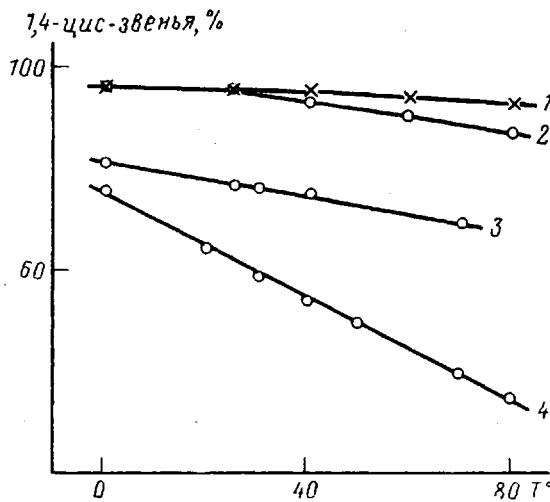


Рис. 6. Зависимость микроструктуры полибутадиена (1, 2) и полипирилена (3, 4) от температуры полимеризации в гептане (1, 3) и в толуоле (2, 4) на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{TGF} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [156]

матического углеводорода, можно сделать вывод о том, что он входит в координационную сферу лантаноида в качестве одного из лигандов.

Хотя запатентованные способы полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах охватывают очень широкий диапазон рабочих температур (от -60 до $+150^\circ$) [49, 64], предпочтительно вести процесс в более узком диапазоне, определяемом мономером. Малая чувствительность микроструктуры полибутадиена к температуре полимеризации позволяет достаточно широко ее варьировать. Оптимальная температура получения полизопрена с содержанием цис-1,4-звеньев выше 95% не должна превышать 50° [23]; для цис-полипирилена наиболее приемлемы температуры полимеризации, близкие к комнатной.

3. Факторы, влияющие на молекулярно-массовые характеристики полидиенов

Молекулярно-массовые характеристики полидиенов зависят как от состава катализаторов, так и от условий проведения полимеризации.

При варьировании лантаноида при прочих равных условиях образуются полидиены с близкой молекулярной массой (табл. 10). Заметное влияние природы галогена на этот показатель не зафиксировано [18, 138]. Что касается органического лиганда L, то выявленная зависимость молекулярной массы от природы лиганда [138] еще раз подтверждает изменение реакционной способности активных центров при таком варьировании состава катализатора.

Среди других компонентов лантаноидных катализаторов алюминийорганическое соединение является ключевым в плане контролирования длины цепей формирующегося полидиена. При полимеризации диенов общим

Таблица 10

Результаты полимеризации диенов в гептане при 50° на катализитических системах $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{TGF} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [31]

Лантаноид	Конверсия, %	$[\eta]$, дл/г	Конверсия, %	$[\eta]$, дл/г
	полибутадиен		полизопрен	
Празеодим	90,0	8,0	84,5	4,6
Неодим	98,0	7,9	88,5	4,3
Гадолиний	65,5	8,4	51,5	4,4

является понижение молекулярной массы полимера и расширение ММР с увеличением концентрации AlR_3 [10, 14, 18, 23, 31, 61, 62, 138, 139, 151, 158]. Это свидетельствует о том, что AlR_3 является передатчиком растущей цепи. При низкой концентрации AlR_3 молекулярная масса полидиена увеличивается пропорционально конверсии [18, 23, 158], процесс приобретает черты «живой» полимеризации, осложненной передачей цепи на мономер, если таковая имеет место. Природа AlR_3 также влияет на молекулярно-массовые характеристики полидиенов. Если рассмотреть наиболее изученные AlR_3 в составе лантаноидных катализаторов, то молекулярная масса полидиенов уменьшается в ряду $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al} \cdot (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ [10, 13, 14, 18, 151]. Для алюминийорганических соединений с алкильными радикалами нормального строения величина M_w полибутадиена соответствует ряду $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{n-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{Al}(\text{n-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ [151], в то же время, по данным работы [10], молекулярная масса полимера увеличивается с ростом числа углеродных атомов в радикале от трех до шести. Возможно, это связано с неодинаковыми концентрационными и температурными условиями проведения полимеризации, что, безусловно, имеет значение. Интересно отметить, что при температуре полимеризации порядка 80° зависимость молекулярной массы полибутадиена от структуры и гомологии AlR_3 нивелируется [151]. Очевидно, в реакции переноса цепи может участвовать только диссоциированная (мономерная) форма алюминийорганического соединения. Об этом свидетельствует, например, непропорциональность скорости передачи цепи полидиена концентрации диизобутилалюминийгидрида и триэтилалюминия [21, 158, 159], для которых характерно ассоциированное состояние.

Сопоставление относительных констант передачи на различные AlR_3 (табл. 11) свидетельствует о значительно более высокой активности гидридного производного как передатчика растущих цепей при полимеризации диенов, что и приводит к образованию наиболее низкомолекулярных полимеров на лантаноидных катализаторах. При использовании $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ перенос полидиеновой цепи на этот компонент преобладает над другими видами ее ограничения, тогда как в случае триизобутилалюминия возрастает влияние других агентов [38, 54]. В присутствии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ существенно изменяются параметры ММР полидиенов. Уже в начале полимеризации кривые ММР заметно расширены, с ростом конверсии хроматограммы приобретают либо колоколообразную форму [158], либо совершенно очевидным становится наличие двух максимумов [18, 151]. Индекс полидисперсности при этом сильно возрастает [151, 158]. Полагают, что низкомолекулярный пик соответствует «мертвым» молекулам, появившимся за счет передачи на AlR_2H , а высокомолекулярный пик отвечает цепям, рост которых не был нарушен реакцией передачи [158]. Бимодальное широкое ММР у полидиена наблюдается и при использовании триэтилалюминия [151]. Лантаноидные катализаторы, в состав которых входит триизобутилалюминий, приводят к образованию полидиенов с унимо-

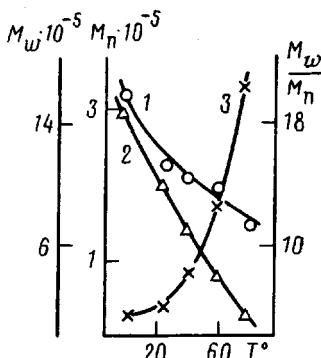
Таблица 11

Относительные константы передачи цепи на AlR_3 при полимеризации диенов на неодимовых cis -регулирующих катализитических системах *

AlR_3	k_{π}^{Al}/k_p	
	полибутадиен [151]	полиизопрен [54]
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0,05	0,001
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,09	—
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	0,24	0,025

* Полимеризацию бутадиена проводили при 25° в толуоле, изопрена — при 20° в изопентане.

Рис. 7. Зависимость M_w (1), M_n (2) и M_w/M_n (3) полибутадиена от температуры полимеризации на катализитической системе $NdCl_3 \cdot 3TBF - Al(iso-C_4H_9)_3$ [138]



дальним ММР. Константа скорости передачи цепи на эту компоненту зависит от лантаноида [20, 138, 139]. Такая зависимость проявляется и в случае триэтилалюминия [20].

Полимеризация на лантаноидных катализаторах (за некоторым исключением [54]) характеризуется повышением молекулярной массы полидиена с ростом концентрации мономера [23, 62, 138, 139, 151]. Диены являются достаточно слабыми агентами переноса цепи, однако с этой реакцией нельзя не считаться. Скорость передачи цепи на мономер зависит от состава катализатора: лантаноида [54, 138, 139], органического лиганда [138] и природы алюминийорганической компоненты [54, 151]. Наличие данных зависимостей свидетельствует об изменении активных центров при варьировании указанных выше параметров. Способность к переносу цепи определяется и структурой мономера. При полимеризации бутадиена, изопрена и пиперилена при 20° в алифатическом углеводороде на неодимовом катализаторе, содержащем триизобутилалюминий, относительная константа передачи цепи на указанные мономеры составляет соответственно 0 [160], $1 \cdot 10^{-4}$ [158, 160] и $1 \cdot 10^{-3}$ [139]. Передача цепи на бутадиен при полимеризации в гептане отсутствует [160], однако проявляется в толуоле (при $25^\circ k_p^m/k_p = 0.7 \cdot 10^{-4}$) [138]. Следует отметить тот общий факт, что в алифатических и циклоалифатических растворителях на *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторах формируются более высокомолекулярные полидиены, чем в ароматических при прочих равных условиях [10, 23, 31, 60, 139]. Алифатические углеводороды не являются агентами передачи цепи при полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах [160].

Увеличение температуры полимеризации сопровождается значительным понижением молекулярной массы «лантаноидных» полидиенов [10, 23, 61, 62, 138, 151]. Типичные данные представлены на рис. 7. С уменьшением температуры полимеризации относительные константы передачи снижаются и даже могут принять нулевое значение. Так, установлено [28], что при полимеризации бутадиена в гептане при -70° на катализаторе $NdCl_3 \cdot 3(C_3H_7OH) - Al(C_2H_5)_3$, $Al : Nd = 10$ число цепей не меняется в широком диапазоне конверсий, что свидетельствует об отсутствии реакций передачи и о реализации механизма «живой» полимеризации. При температуре -30° перенос цепи имеет место.

Для лантаноидных катализаторов в силу низких скоростей обрыва и передачи цепи характерно образование высокомолекулярных полидиенов, поэтому понижение их молекулярной массы является достаточно непростой задачей в практическом отношении. Установлено [161–164], что добавки некоторых олефинов, линейных и циклических диенов, производных нафтилина и ацетилена, а также галоидированных ароматических углеводородов либо не изменяют молекулярную массу, либо ее увеличивают. Водород и дистиллинг замечено влияния на молекулярную массу полидиенов не оказывают [161, 162]. Некоторое ее уменьшение отмечено под действием аллилгалогенидов, диаллилового эфира [163], винилгалогенидов [165], причем последние практически не влияют на активность катализатора, тогда как алильные соединения сильно понижают выход полидиенов.

на. Таким образом, лантаноидные катализаторы оказались нечувствительными к модификаторам молекулярной массы полидиенов, используемым в обычных катализаторах Циглера — Натта.

ТИПЫ ПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основными объектами при изучении каталитических возможностей лантаноидных систем являются бутадиен, изопрен и 1,3-пентадиен (пиперилен). Что касается других мономеров, то опубликованные данные, как правило, сводятся к констатации факта полимеризации того или иного нетривиального диена и самой краткой характеристике образующегося полимера.

На лантаноидных катализаторах полимеризуются только *транс*-изомеры 1-алкилбутадиенов, как это установлено на примере *транс*-1,3-пентадиена [22, 126, 166—168], а также *транс*-1,3-гексадиена, *транс*-1,3-гептадиена и *транс*-1,3-октадиена [22]. При полимеризации 1-алкилбутадиенов с ростом алкильного радикала происходит понижение содержания *цикло*-1,4-звеньев в соответствующих полимерах и одновременное возрастание доли *транс*-1,4-звеньев и звеньев 1,2-присоединения; 3,4-звенья отсутствуют [22].

Из 2-алкилбутадиенов наиболее детально изучена полимеризация изопрена. На лантаноидных катализаторах полимеризуются 2-этилбутадиен, 2-пропилбутадиен, 2-гексилбутадиен, 2-декилбутадиен [49]. Полимеры 2-этилбутадиена и 2-(изопропил)бутадиена, полученные на неодимовом катализаторе при 25°, почти целиком состоят из *цикло*-1,4-звеньев [169]. Аналогично полизопреноу [140], единственным нарушением регулярности построения цепи является наличие небольших количеств 3,4-звеньев (3,6—3,8%). Эти результаты дают основание считать, что и другие полимеры на основе 2-алкилбутадиенов состоят преимущественно из 1,4-*цикло*-звеньев. При замене в мономере алкильного радикала на циклический содержание 3,4-звеньев не меняется и составляет 4% для полимера 2-циклоизопропилбутадиена [33]; 1,2-звенья ни в одном из случаев не обнаружены.

Наличие у 1,3-бутадиена алкильного заместителя в положении 2 и его длина относительно слабо влияют на содержание звеньев 1,4-присоединения (табл. 12). Однако в ряду 1,3-алкадиенов происходит резкое сокращение доли этих звеньев, катализаторы начинают терять свою высокую стереоспецифичность за счет появления 1,2-звеньев в цепи, что, по-видимому, определяется стерическими факторами. При полимеризации 2-алкилбутадиенов (R — метил, этил, изопропил) макроцепи характеризуются строгой регулярностью присоединения 1,4-*цикло*-звеньев по типу «голова — хвост» [22, 140, 169]. То же относится и к полимерам 1,3-пентадиена [170, 171] — они имеют изотактическую структуру [168].

Запатентована полимеризация на лантаноидных катализаторах 2,3-диметилбутадиена [49, 64, 65], 2,3-диэтилбутадиена и 2,3-дибутилбутадиена [49]. Наиболее детально изучена полимеризация 2,3-диметилбутадиена

Таблица 12

Влияние структуры мономера на стереорегулирующие свойства неодимового катализатора при 25°

Мономер	Содержание звеньев, %	
	1,4-	1,2-
Бутадиен [18]	99,5	0,5
Изопрен [140]	98,5	1,5 *
2-Этилбутадиен [169]	96,4	3,6 *
1,3-Пентадиен [126] **	76,0	24,0
1,3,6-Октатриен [33] **	63,0	37,0
5-Метил-1,3,6-гептатриен [33] **	33,0	67,0

* Указано содержание 3,4-звеньев.

** Полимеризацию проводили в толуоле.

[22, 168, 172]. При 50° в гептане образуется высококристаллический полимер с температурой плавления 195°, температурой стеклования 28°. Цепи практически полностью (>97%) состоят из *цис*-1,4-звеньев, молекулярная масса ~10⁵.

При полимеризации *транс*-2-метил-1,3-пентадиена при 50° получен низкомолекулярный каучукоподобный продукт с температурой остеклования -2°, состоящий целиком из звеньев 1,4-присоединения, из которых лишь 40% имеют *цис*-конфигурацию [22, 168]. Полимеризация на неодимовом катализаторе в гептане при пониженной температуре (0 и -18°) приводит к образованию полимера, почти нацело (98–99%) состоящего из *цис*-1,4-звеньев [173]. Этот полимер слабокристалличен и включает в себя макрочепи, отличающиеся по стереорегулярности. Его фракции с температурой плавления 169–170° характеризуются высокой кристалличностью. Совокупность полученных данных (ЯМР, рентгеноструктурный анализ) свидетельствует о том, что кристаллический поли(2-метил-1,3-пентадиен) имеет изотактическую структуру [173, 174].

Из трех изомеров 2,4-гексадиена (*транс*-, *транс*-, *транс*, *цис*- и *цис*, *цис*-) лишь первый способен полимеризоваться на лантаноидных катализаторах [22, 168, 175]. Полимеризация идет очень медленно, образующийся трео-дизотактический полимер является частично кристаллическим и содержит 98% *транс*-1,4-звеньев. Его температура стеклования составляет -11°, а температура плавления +95°.

Осуществлена также полимеризация *транс*-3-метил-1,3-пентадиена и 1,3-циклогексадиена [22]. Однако лантаноидные катализаторы оказались практически неактивными в процессах гомополимеризации таких сопряженных диенов, как 4-метил-1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-пентадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 1,4-дифенилбутадиен и миоцен [168].

Хотя основная цель обзора состоит в том, чтобы показать возможности лантаноидных катализаторов при полимеризации диенов, для полноты представлений считаем необходимым кратко остановиться и на других мономерах.

Китайскими исследователями проведено детальное изучение полимеризации ацетилена; последние достижения в этой области рассмотрены в работе [161]. Каталитические системы, состоящие из карбоксилата, алкоголята или фосфоната лантаноида в сочетании с AlR₃, приводят к образованию полиацетилена с содержанием *цис*-структур не менее 95% для большинства лантаноидов (зависимость стереорегулирования от природы лантаноида слабая). Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о кристалличности полимера. Он отличается повышенной стабильностью к окислению и изомеризации. Нафтенаты лантаноидов в сочетании с AlR₃ оказались активными и при полимеризации фенилацетилена [176–178]. Степень кристалличности полимера достигает 45%, цепи имеют *цис*-цисоидную конфигурацию двойных связей (более 90%). После γ-облучения пленки такого полифенилацетилена ($M_w \sim 2 \cdot 10^5$) приобретают высокую фоточувствительность [179]. Полисопряженный полимер с преимущественной *цис*-структурой звеньев получен на неодимовом катализаторе из 2,4-дихлорфенилацетилена [180]. Заполимеризован также и 4-бром-фенилацетилен [181]. На указанных выше катализаторах происходит полимеризация и алкильных производных ацетилена [176, 178]. В ряду систем Ln(нафт)₃–Al(*изо*-C₄H₉)₃ при полимеризации ацетилена и его производных резко выделяется своей повышенной активностью неодимовый катализатор. Алкины C₅–C₆ дают окрашенные в желтый цвет продукты; некоторые из них эластомерны. У полимеров необычно высокая для такого рода продуктов молекулярная масса ((8–17) · 10⁴). Двойные связи в цепях имеют преимущественно *цис*-конфигурацию. Применение лантаноидных катализаторов группы I к trimетилсилилацетилену приводит только к его олигомеризации [182].

На каталитических системах, относящихся к группе I, может полимеризоваться этилен при комнатной температуре и низких давлениях. По некоторым показателям образующийся полимер схож с ПЭНП, однако имеет повышенные температуру плавления и особенно молекулярную массу

[183]. Некоторые индивидуальные циклопентадиенильные безгалоидные производные лантаноидов являются гомогенными катализаторами полимеризации этилена [184–187]. Высокую активность проявляют и гидридные производные $(\text{Cp}'\text{LnH})_2$, где $\text{Cp}'=\eta^5\text{-пентаметилцикlopентадиенил}$ [188–190]. Что касается пропилена, то особые успехи в его полимеризации не достигнуты; отмечают, как правило, лишь его олигомеризацию на циклопентадиенильных производных лантаноидов [187, 190]. Однако нанесенные неодимовые катализаторы дают полимерный продукт с изотактичностью 34% [191].

Мы не рассматриваем вопрос о сополимеризации на лантаноидных катализаторах, поскольку был опубликован обзор [192] по этой теме. Тем не менее необходимо особо подчеркнуть, что с открытием указанных катализаторов появилась возможность получения *цис*-сополимеров сопряженных диенов, как статистических, так и блочных.

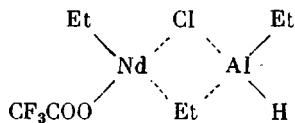
СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Об анионно-координационном характере полимеризации на *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторах свидетельствует присоединение CO_2 и образование полидиеновых цепей с концевой карбоксильной группой [22, 31], а также образование меченых цепей при использовании в качестве обрывателя спирта, содержащего тритий в гидроксильной группе [22, 54]. Этому же соответствуют и кинетические данные по полимеризации бутадиена и его гомологов, активность которых уменьшается в ряду: бутадиен>изопрен>1,3-пентадиен>диалкилзамещенные бутадиены.

Для выяснения природы активных центров, осуществляющих *цис*-1,4-стереорегулирование, полезным этапом является изучение полимеризации диенов под действием лантаноидорганических соединений. В *цис*-регулирующих системах на основе галогенидов трехвалентных лантаноидов за счет алкилирующего действия AlR_3 можно ожидать образование продуктов типа RLnHal_2 или R_2LnHal . Правомерность такого подхода подтверждается тем, что некоторые металлоорганические (или гидридные) соединения типа RLnCl_2 даже в отсутствие алюминийорганического соединения приводят к образованию *цис*-полидиенов, хотя существенно уступают катализаторам $\text{InCl}_3 \cdot n\text{L} - \text{AlR}_3$ по активности [85, 193]. Комплексы алкил(арил)-лантаноиддигалогенидов с ТГФ не активны, по-видимому, вследствие наличия ТГФ в координационной сфере металла. Однако при добавлении к ним небольшого количества AlR_3 ($\text{Al} : \text{Ln} = 1 - 5$) образуются эффективные катализаторы *цис*-полимеризации бутадиена и изопрена [108, 109, 112, 154].

Наиболее удобной моделью являются трифенилметильные производные лантаноидов, отличающиеся достаточно высокой стабильностью вследствие невозможности протекания реакций α - и β -распада. Установлено [108, 112, 154], что роль AlR_3 в системе $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\text{NdCl}_2 \cdot \text{TGF} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ($\text{Al} : \text{Nd} = 3 - 5$) заключается не только в удалении комплексно-связанного ТГФ от реакционного центра, но и в переалкилировании неодима. На примере этих производных показано, что соединения типа R_2LnCl , независимо от наличия алюминийорганического соединения, не проявляют катализической активности [112, 154]. Вывод о том, что лантаноидорганический фрагмент в *цис*-регулирующем активном центре представляет собой RLnCl_2 , находит подтверждение в удовлетворительном совпадении основных кинетических параметров полимеризации диена под влиянием систем на основе трифенилметилнеодимдихлорида и трихлорида неодима, а также в совпадении микроструктуры полипиперилена, полученного на этих катализаторах [154]. В связи с последним фактом необходимо подчеркнуть достаточно высокую чувствительность стереорегулирования при полимеризации пиперилена к лигандному окружению лантаноида. В *цис*-регулирующем активном центре органолантаноиддихлорид, возможно, комплексно связан с AlR_3 [108, 112, 154].

Предположение о биметаллической мостичной структуре активных центров в лантаноидных катализитических системах высказывали неоднократно [10, 13, 56, 61], однако без особых обоснований. Со временем появился и экспериментальные факты. Допущение о вхождении алюминий-органического фрагмента в лантаноидный активный центр сделано на основании данных о зависимости микроструктуры полидиенов и констант сополимеризации от структуры AlR_3 в составе катализаторов [152]. С такими представлениями согласуются и данные об эквимольном соотношении между содержанием лантаноида и алюминия в катализитических осадках [194]. Однако наиболее ценная информация получена при непосредственном изучении активных соединений, образующихся в лантаноидных катализитических системах. Из растворов гомогенных катализаторов (CF_3COO) $_2\text{LnCl} \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ выделены кристаллические комплексы, которые по своей стереоспецифичности соответствуют исходным системам [91, 93]. Результаты их количественного анализа соответствуют формуле $(\text{CF}_3\text{COO})\text{EtLnClEtAlEtH}$. Наиболее активному неодимсодержащему комплексу на основании данных элементного анализа, анализа продуктов гидролиза и данных ИК-спектроскопии приписана мостичная биметаллическая структура

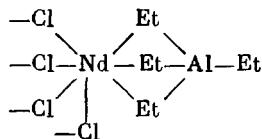


При его реакции с ТГФ образуется неактивный комплекс $(\text{CF}_3\text{COO})\text{Nd} \cdot \text{EtCl} \cdot \text{TGF}$, однако при добавлении небольшого количества триэтилалюминия катализическая активность восстанавливается [93].

Из гомогенной системы $(\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Nd} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ впервые удалось выделить активное соединение в виде монокристаллов [195, 196]. Эти кристаллы по своей активности и стереоспецифичности ничем не отличаются от исходной трехкомпонентной системы. По данным рентгеноструктурного анализа, они состоят из димерных, богатых мостичными связями биметаллических комплексов $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_2-\text{Cl})_6(\mu_3-\text{Cl})_6(\mu_2-\text{Et})_6 \cdot \text{Et}_5(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ [195]. У всех атомов неодима координационное число 7, они неэквивалентны по своему лигандному окружению и в этом отношении делятся на три группы:

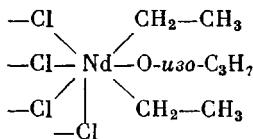
1. Два атома неодима имеют в качестве лигандов только хлор и катализическую активность проявлять не могут.

2. Два атома неодима тоже соединены в общий молекулярный скелет мостичными атомами хлора; каждый из этих атомов неодима соединен с алюминием тремя мостичными этильными группами



Эти биметаллические образования могут проявлять катализическую активность.

3. Авторы работы [195] не исключают проявления активности и двумя атомами неодима со следующим лигандным окружением:



Окончательный вывод о том, на биметаллических или монометаллических лантаноидных образованиях происходит полимеризация диенов, пока не сделан, однако предпочтение, судя по всем имеющимся данным, отдают все-таки биметаллической структуре.

С учетом наличия хорошо доступных координационных мест у атомов лантаноидов, а также образования полидиенов с высокой степенью предпочтительности 1,4-присоединения звеньев наиболее вероятна бидентатная координация диена обеими двойными связями в цисоидной конформации. Справедливость данного подхода подтверждается отсутствием полимеризации на лантаноидных катализаторах таких диенов (например, *цис*-1,3-пентадиен), у которых стерические факторы не благоприятствуют цисоидной конформации. Квантовохимическими расчетами показано, что действительно *цис*-структура бутадиена, находящегося в координационной сфере неодимсодержащего модельного центра, энергетически предпочтительнее *транс*-структуры на 12–16 кДж/моль [197]. Таким образом, отбор *цис*-структур молекул диена начинается уже на стадии их координации на активном центре.

Механизм полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах рассмотрен в соответствии с современными представлениями, согласно которым растущая цепь связана с переходным металлом связью π -аллильного типа и рост цепи осуществляется путем внедрения мономера по связи металл – углерод. Делокализованное π° -строение аллильного концевого звена в случае неодимовых катализаторов зафиксировано спектральными методами в ряде работ [22, 92, 112, 128, 154, 198, 199]. Для π -аллильного концевого звена возможно существование двух изомерных форм (*анти*- и *син*-). Лежащие в основе концепции *анти*-*син*-изомеризации [200] закономерности наблюдаются и при полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах. Так, содержание *цис*-1,4-звеньев в полидиенах уменьшается за счет возрастания доли *транс*-1,4-звеньев при понижении концентрации мономера [57, 88, 152, 156, 201–203]. Этот эффект более выражен при использовании толуола, чем гептана [156], и усиливается при переходе к повышенным температурам полимеризации [23, 152, 203]. Он зависит от диенового мономера, проявляясь сильнее при полимеризации пиперилена, чем бутадиена [156], а также от природы лантаноида [152].

Экспериментальные факты, отражающие изменение соотношения между *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньями в полидиенах при изменении растворителя, температуры полимеризации, диенового мономера, а также состава лантаноидных катализаторов, могут быть интерпретированы на основе представлений об изомеризационном равновесии между *анти*- и *син*-формами π -аллильного конца цепи. Влияние структуры диена на проявление *анти*-*син*-изомеризации особенно четко прослеживается при сопоставлении полимеров бутадиена и *транс*, *транс*-2,4-гексадиена, первый из которых содержит до 99% *цис*-1,4-звеньев, а второй при таких же условиях получения практически полностью состоит из *транс*-звеньев. В последнем случае было неясно, с чем связана такая микроструктура – с сильной *анти*-*син*-изомеризацией или с координацией данного мономера на лантаноидном активном центре только одной двойной связью. Однако в сополимерах этих двух диенов, полученных на неодимовом катализаторе, гексадиеновые звенья, по крайней мере частично, имеют *цис*-структуру [204]. Отсюда сделан вывод о том, что образование *транс*-полигексадиена обусловлено более высокой скоростью *анти*-*син*-изомеризации по сравнению со скоростью роста цепи. При полимеризации бутадиена, если судить по микроструктуре полимера, *анти*-*син*-изомеризация проявляется крайне слабо. В полизопрене *транс*-1,4-звенья не выявлены, видимо, их отсутствие связано с тем, что наличие метильной группы у второго углеродного атома растущего конца цепи затрудняет вращение вокруг связи между вторым и третьим углеродными атомами. В результате при сополимеризации бутадиена с изопреном на лантаноидных катализаторах образуются пепи, состоящие почти целиком из звеньев *цис*-структур.

Для определения числа лантаноидных активных центров использованы такие известные приемы, как кинетический метод или метод обрыва цепей меченным по гидроксили спиртом. Для этой же цели ввиду очень высокой чувствительности *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторов к циклопентадиену используют и этот нерадиоактивный углеводород-

ный ингибитор координационного типа [54, 59, 137, 154]. По отношению к окиси углерода рассматриваемые катализаторы малочувствительны [162]. Эффективность использования лантаноидного соединения в катализитическом процессе зависит от состава системы, условий получения катализатора и полимеризации, чистоты растворителей и диеновых мономеров. В силу этого данные о числе активных центров могут сильно различаться. Так, для хлорсодержащих неодимовых систем содержание активных центров колеблется от 1–3% [19, 21, 28, 54, 58] до 15–20% [154, 158, 160, 205], но наиболее характерен уровень 6–10% [54, 59, 77, 137–139, 151], что заметно выше, чем для титановых систем типа Циглера – Натта [150].

Активные центры в лантаноидном катализаторе, по-видимому, различаются по своей реакционной способности (по константам скорости реакции роста). Такой вывод сделан на основании данных о широком ММР «лантаноидных» полидиенов [151, 158, 161], причем коэффициент полидисперсности сохраняется на уровне трех даже в условиях отсутствия обрыва и передачи цепи [160]. Необходимо также учесть следующие факты. *Цис*-полимер 2-метил-1,3-пентадиена неоднороден по стереорегуляристи цепей и, как следствие, по температуре плавления и кристалличности фракций [173]. Хотя фракционирование полибутадиена и показывает, что содержание *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев почти не зависит от молекулярной массы [202], тем не менее температура кристаллизации фракций неодинакова [206]. При сополимеризации бутадиена с этиленом помимо сополимера образуется и около 8% гомополибутадиена [207]. Все это согласуется с представлениями об одновременном функционировании в лантаноидном катализаторе активных центров, различающихся по своей реакционной способности.

СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДНЫХ ПОЛИДИЕНОВ

Высокое содержание *цис*-1,4-звеньев является наиболее отличительной особенностью ряда «лантаноидных» полидиенов. Полибутадиен и полизопрен считаются практически безгелевыми и характеризуются отсутствием заметной разветвленности [10, 18, 23, 62, 138]. Упорядоченная молекулярная структура, широкое ММР, подвижная молекулярная масса определяют комплекс свойств лантаноидных каучуков и их вулканизатов. Эти каучуки хорошо обрабатываются. Отмечена высокая клейкость, быстрое образование гладкой ровной шкурки на вальцах и легкая экструзия, хорошее диспергирование ингредиентов резиновых смесей [10, 23, 64, 145, 208–210]. В рецепте серной вулканизации «лантаноидный» полибутадиен легко вальцуется даже при 70°, тогда как коммерческий «титановый» каучук вальцуется значительно хуже, особенно при температурах выше 40° [50, 145, 208]. При одинаковой пластичности каучук СКИ-5 («лантаноидный» полизопрен) имеет меньшую вязкость по Муни и эластическое восстановление по сравнению со СКИ-3, доля пластической деформации в общей деформации СКИ-5 выше, чем у СКИ-3 [211]. Интересно то, что у резиновых смесей наблюдается обратная зависимость [212].

Изучены реологические свойства «лантаноидных» полидиенов [213–220]. Установлена линейная зависимость между молекулярной массой полидиена и пределом текучести. По сравнению с образцами, полученными на титановых, кобальтовых и никелевых катализаторах, «лантаноидный» полибутадиен проявляет наиболее выраженное неньютоновское течение [214].

Установлена более высокая устойчивость к старению у «лантаноидного» полибутадиена, чем у «никелевого» [221]. Пластоэластические свойства СКИ-5 практически не изменяются после длительного хранения; отмечена также повышенная устойчивость СКИ-5 к процессам механодеструкции, протекающим при 75°; в этих условиях пластикация СКИ-5 сравнима с пластикацией НК [222]. Установлена повышенная термостабильность СКИ-5 по сравнению со СКИ-3 в условиях переработки [210].

Таблица 13

Температуры переходов различных полибутидиенов [223]

Тип каучука	Содержание цис-1,4-звеньев, %	Температура, °C		
		стеклования	кристаллизации	плавления
СКД	90	-103	-58	-18
СКД-2	93	-104	-71	-11
СКД-3	95	-104	-76	-6
СКД-5	96	-106	-77	-5
СКД-6	98	-106	-79	+1

Все эти эффекты, очевидно, связаны с отсутствием в каучуках, полученных на лантаноидных катализаторах, примесей металлов переменной валентности, промотирующих термоокислительную деструкцию.

Как видно из данных ДТА (табл. 13), в изученном ряду цис-полибутидиенов лантаноидный образец (СКД-6) характеризуется наибольшим температурным интервалом кристаллического состояния, имеет самую высокую температуру плавления и, следовательно, наименьшую морозостойкость. Сравнение этих же каучуков по параметрам кинетики кристаллизации показывает, что СКД-6 обладает самой высокой способностью к кристаллизации [223]. Методом электронной микроскопии установлено, что морфология и скорость роста сферолитов зависят от молекулярной регулярности такого полибутидиена и условий кристаллизации [224].

Проявление кристаллизации полизопрена зависит от его регулярности и соответственно от лантаноида в составе катализатора [223]. Полизопрен, содержащий 99,5% цис-1,4-звеньев, по скорости кристаллизации приближается к НК [141]. Плавление ориентированной кристаллической фазы СКИ-5 характеризуется, как и в случае НК и СКИ-3, появлением двух дисперсных температур плавления [141, 225], что трактуется как свидетельство образования кристаллических структур со сложенными (КСЦ) и развернутыми цепями (КРЦ). Появление второй, более высокой температуры плавления наблюдается для НК и СКИ-5 при близких критических степенях растяжения λ . Для НК, СКИ-5 и СКИ-3 температура плавления КРЦ составляет 10, 8 и 3° соответственно [225]. В такой же ряд эти каучуки располагаются и по параметру развернутости макрочепей в неориентированном состоянии. Итак, по кинетическим и термодинамическим параметрам кристаллизации высокостереорегулярный «лантаноидный» полизопрен в наибольшей степени приближается к НК. Вулканизаты такого полизопрена характеризуются высокой эффективностью ориентационной вытяжки. Конформационная упорядоченность в его ориентационной кристаллизации проявляется аналогично НК [141].

Способность цис-1,4-полибутидиена к ориентационной кристаллизации достаточно низка. Так, при плавлении закристаллизованного при -13° «лантаноидного» полибутидиена ($\lambda=300\%$) выявлен только один переход, что свидетельствует о преобладании структур КСЦ [226]. Однако результаты комплексного исследования кристаллизации спирального «неодимового» полибутидиена (98,5% цис-1,4-звеньев) согласуются с моделью, для которой структуры КСЦ и КРЦ могут существовать в зависимости от температуры кристаллизации и степени растяжения выше некоторой критической величины [227, 228]. Обнаружено проявление упорядоченности (агрегатообразование) у аналогичного образца при комнатной температуре и таких низких деформациях, при которых кристалличность не фиксируется количественными методами [229]. Эти агрегаты могут служить центрами последующей кристаллизации при достижении более высоких значений λ . Таким образом, ориентационная кристаллизация, связанная с образованием структур из развернутых цепей, проявляется и у «лантаноидного» полибутидиена.

Более высокая кристаллизуемость при растяжении «лантаноидных» каучуков по сравнению со стандартными промышленными образцами

способствует улучшению прочностных свойств как сырого каучука, так и его вулканизатов.

Когезионная прочность «неодимового» полибутадиена значительно выше, чем у образцов, полученных на титановом и никелевом катализаторах [23, 208, 230]. Полизопрен, модифицированный коротким полибутадиеновым блоком, имеет такую же когезионную прочность и обрабатываемость, как и натуральный каучук [80].

При одинаковом режиме вулканизации в «лантаноидном» полибутадиене по сравнению с «титановым» отмечается меньшая концентрация эффективных межмолекулярных и межфазных сшивок [10, 209]. Концентрация сшивок, наряду с регулярностью цепей, определяет физико-механические свойства резин (табл. 14). С увеличением содержания *чис*-звеньев в исходных эластомерах вследствие усиления ориентационно-кристаллизационных процессов наблюдается тенденция к возрастанию сопротивления разрыву и раздиру резин. Что касается напряжения при 300%-ном удлинении, то такая тенденция, видимо, маскируется влиянием изменения эффективной густоты сетки. Косвенно это подтверждается патентными данными [231], в соответствии с которыми модуль достигает величины 15,8 МПа при 300%-ном удлинении для «неодимового» полибутадиена. Его вулканизаты отличаются также повышенным сопротивлением разрастанию трещин [232], а также улучшенной усталостной выносливостью по сравнению с полибутадиенами, полученными на титановом, кобальтовом и никелевом катализаторах [232–234].

«Лантаноидный» полибутадиен и его вулканизаты изучены в маслонаполненном варианте [218, 221, 235]. При вулканизации между маслом и каучуком могут возникать химические связи, способность к кристаллизации при растяжении при этом сохраняется. Такая резина обладает наибольшей прочностью при раздире [235].

Проведена оценка эксплуатационных свойств изделий на основе промышленных образцов «лантаноидного» полибутадиена. Высокое содержание *чис*-1,4-звеньев и оптимальное распределение сажи между полимерными фазами обусловливают большой срок службы шин. Понижается склонность боковины шины к образованию усталостных трещин. Рабочая поверхность шин приобретает такие свойства, как высокое сопротивление истиранию, пониженное теплообразование под действием динамических нагрузок, повышенная прочность при грунтозацепе, а также повышенное сопротивление проскальзыванию по льду [236, 237]. Тестовые пробеги шин для грузового автомобиля показали, что индексы ходимости и истираемости были выше в среднем на 5,6 и 16,6%, чем соответствующие показатели для «никелевого» полибутадиена [219].

Сопоставление резиновых смесей на основе СКИ-5 и СКИ-3 показывает, что первые из них вулканизуются быстрее, в них образуется более густая вулканизационная сетка, причем по мере расширения ММР проявляется определенная тенденция к уменьшению ее густоты [212]. Дан-

Таблица 14

Характеристика стандартных вулканизатов некоторых бутадиеновых каучуков, полученных на ионно-координационных катализаторах [209]

Основной металл в катализаторе	Содержание <i>чис</i> -1,4-звеньев в каучуке, %	Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МН/а	Относительное удлинение при разрыве, %	Эластичность по отскоку, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Коэффициент морозостойкости при -60°
Ti	87–93	7,5–9,5	19,5–21	480–530	51–53	35–50	0,6–0,7
Ni	94–98	8–10	20–23	480–550	49–52	40–55	<0,1
Co	96–98	9–11	20–22	450–530	43–52	—	<0,1
Ln	97–99	8–10	21–24	500–550	47–49	45–55	0
Ln *	96–99	7–9	19–20,5	480–550	50–53	38–55	0,6–0,8

* Сополимеры бутадиена с изопреном, содержащие 10–25% изопрена, коэффициент морозостойкости относится к образцам, содержащим более 13% изопрена.

Таблица 15

Свойства типовых обкладочных резин на основе НК и синтетических полизопренов [141]

Основа	Напряжение при удлинении 300%, МПа	Условная прочность при растяжении (МПа) при T°		Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздирю (кН/м) при T°		Эластичность по отскоку при T°		Сопротивление деформации ЗПИ * (30%)		Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов
		23	100		23	100	23	100	время до разрушения, мин	температура в зоне разрушения, $^{\circ}\text{C}$	
НК	12–13	30	20	550–580	120–125	55–60	52	68	120	125	90
СКИ-3	8–9	30	20	630–650	35–95	45–50	48	60	240	110	150
Лн-каучук	11–12	32	23	550–600	110–115	50–55	52	68	200	100	150

* Знакопеременный изгиб.

ные для «лантаноидного» полизопрена (99,5% *цис*-1,4-звеньев) представлены в табл. 15 (испытаны резиновые смеси с близкими пластоэластическими свойствами). Напряжение при 300%-ном удлинении и сопротивление раздирю типовых обкладочных резин на основе «лантаноидного» полизопрена выше, чем у аналогичных резин на основе СКИ-3. «Лантаноидные» вулканизаты превосходят вулканизаты НК по усталостной выносливости при знакопеременном изгибе и стойкости к разрастанию трещин. Эти результаты свидетельствуют о практической возможности улучшения свойств синтетических полизопренов за счет повышения регулярности их строения [141].

Близость светлого синтетического каучука марки СКИ-5 к НК по технологическим и техническим свойствам, химической чистоте, санитарно-токсикологическим показателям делает его перспективным для замены дефицитного импортного НК при изготовлении резиновых изделий медицинского и «пищевого» назначения [222]. Растворы образцов СКИ-5 с характеристической вязкостью 5,9–7,5 дL/g по конфекционной клейкости и сопротивлению расслаиванию аналогичны kleям на основе НК, что также позволяет произвести замену последнего на синтетический продукт [238].

Как видно из табл. 14, при увеличении содержания *цис*-звеньев в полибутадиенах одновременно с повышением деформационно-прочностных характеристик резин резко ухудшается их морозостойкость из-за проявления кристаллизации. Для расширения температурного интервала эксплуатации необходимо нарушить регулярность структуры макромолекул и подавить тем самым кристаллизацию. В отношении «лантаноидного» полибутадиена это достигается за счет введения в цепь некоторого количества статистически распределенных звеньев изопрена [18, 209, 223, 226, 239–242]. При увеличении доли изопреновых звеньев скорость кристаллизации закономерно понижается. В целом по параметрам кристаллизации уровень серийного СКД достигается при 13% этих звеньев [223]. Сополимеры, содержащие до 20% изопреновых звеньев, обеспечивают очень высокие показатели низкотемпературных свойств резин [18, 209, 240], а также их повышенную усталостную выносливость [209]. Вулканизаты таких сополимеров могут быть использованы при -55° в течение длительного времени без образования кристаллической микроструктуры. Они имеют более высокие физико-механические показатели, чем это обеспечивает силиконовый каучук, и не уступают ему по низкотемпературным свойствам [240].

Таким образом, лантаноидные катализаторы позволяют получать полидиены, которые имеют благоприятный комплекс свойств как на уровне каучуков, так и на уровне вулканизатов. Получение промышленных об-

разцов полибутадиена с использованием таких катализаторов идет в Китае [219]. Фирма «Байер» (ФРГ) начала выпускать три вида «лантаноидного» полибутадиена для шинной промышленности [236]. В СССР разработан способ получения и выпущены опытно-промышленные партии изопренового каучука марки СКИ-5 [243].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961. С. 850.
2. Niinisto L. // Inorgan. Chim. Acta. 1987. V. 140. № 1/2. P. 339.
3. Hendrick J. B. // Mineral Facts and Problem. Bureau of Mines. Washington, 1985. P. 835.
4. Falconnet P. // J. Less-Common Met. 1985. V. 111. № 1. P. 9.
5. Anderson A. W., Bruce J. M., Merckling N. G., Truett W. L., Baxter W. N., Robinson I. M., Bruton J. D., Gresham W. F., McPherson J. L., Schreyer R. C., Stamatoff G. S. Пат. 1144924 ФРГ // Chem. Abstrs. 1963. V. 59. № 2. 1779b.
6. Robinson I. M., Schreyer R. C. Пат. 3118864 США // Chem. Abstrs. 1964. V. 60. № 9. 10908c.
7. Von Dohlen W. C., Wilson T. P., Cafisch E. C. Пат. 646291 Бельгия // Chem. Abstrs. 1965. V. 63. № 5. 5874b.
8. Shen C.-C., Kung C.-Y., Chung C.-C., Du Y.-C. // Ko Hsueh Tung Pao. 1964. № 4. P. 335.
9. Shen Z., Gong C., Chung C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1964. V. 13. № 8. P. 1339.
10. Throckmorton M. C. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
11. Пат. 18112935 ФРГ // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. № 18. 82385g.
12. Throckmorton M. C., Mournighan R. E. Пат. 2011543 ФРГ // Chem. Abstrs. 1971. V. 74. № 4. 13981y.
13. The Fourth Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry // Sci. Sin. 1974. V. 17. № 5. P. 656.
14. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1980. V. 23. № 6. P. 734.
15. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Безгина А. С., Толстиков Г. А., Дувакина Н. В., Марина Н. Г., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е., Берг А. А., Панасенко А. А., Козлов В. Г., Ковалев Н. Ф. А. с. 726110 СССР // Б. И. 1980. № 13. С. 131.
16. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Толстиков Г. А., Кризеногов В. П., Нурмухаметов Ф. Н., Ковалев Н. Ф., Тихомирова Г. А. А. с. 730710 СССР // Б. И. 1980. № 16. С. 89.
17. Wang F., Sha R., Jin Y., Wang Y., Zheng Y. // Sci. Sin. 1980. V. 23. № 2. P. 172.
18. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
19. Pan E., Hu J., Zhou C. // Gaofenzi Tongxun. 1985. № 2. P. 125.
20. Pan E., Zhou C., Hu J. // Gaofenzi Tongxun. 1985. № 3. P. 161.
21. Hu J., Pan E., Zhou C. // Gaofenzi Tongxun. 1985. № 3. P. 167.
22. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Industr. and Engng. Chem. Product. and Development. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
23. Hsieh H. L., Yeh H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
24. Fen S., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxun. 1981. № 5. P. 393.
25. Hu J., Zhou C., Ouyang J. // Zhongguo Kexueyuan Changchun Yingyong Huaxue Yanjiuso Jikan. 1982. V. 19. P. 63.
26. Ruan A., Li B. // Xuaxue Xuebao. 1983. V. 41. № 9. P. 783.
27. Pang S., Li Y., Ding W., Xie J., Ouyang J. // Yingyong Huaxue. 1984. V. 1. № 3. P. 50.
28. Ji X., Pang S., Li Y., Ouyang J. // Sci. Sin. 1986. V. 29. № 1. P. 8.
29. Gallazzi M. C., Bianchi F., Depero L., Zocchi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1516.
30. Yu G., Chen W., Wang Y., Guan H. // Gaofenzi Tongxun. 1985. № 6. P. 452.
31. Yang J.-H., Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D. E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 230.
32. Chen W., Jin Z., Xing Y., Fan Y., Yang G. // Inorgan. Chim. Acta. 1987. V. 130. № 1. P. 125.
33. Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Монаков Ю. Б., Джемилев У. М., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1203.
34. Monakov Yu. B., Marina N. G., Khairullina R. M., Kozlova O. I., Tolstikov G. A. // Inorgan. Chim. Acta. 1988. V. 142. № 1. P. 161.
35. Аксенов В. И., Мурачев В. Б., Зуборова В. П., Аносов В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 431.
36. Ceausescu E., Dimonie M., Fierou V., Hubca G., Gruber V., Badea E. G., Vladulescu M., Verestoi A., Iovu H., Vasile I. // Rev. Roum. Chim. 1989. Т. 34. № 1. P. 5.
37. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Козлова О. И., Канзафаров Я. Ф., Толстиков Г. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 405.
38. Yang J., Pang S., Sun T., Li Y., Ouyang J. // Yingyong Huaxue. 1984. V. 1. № 4. P. 11.
39. Yang J., Pang S., Li Y., Ouyang J. // Cuihua Xuebao. 1984. V. 5. № 3. P. 291.

40. Пат. 58154705 Япония // Chem. Abstrs. 1984. V. 100. № 10. 69659x.
41. Taube R., Geitner M., Fuchs G., Dunkel J., Neupert H. J., Stricker J., Zill W. Пат. 243034 ГДР // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. № 22. 199099v.
42. Пат. 59113003 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. № 2. 7256w.
43. Li Y., Ouyang J. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3/4. P. 227.
44. Пат. 5861107 Япония // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. № 22. 176435d.
45. Myers C. E., Normann L. J., Loew L. M. // Inorgan. Chem. Acta. 1978. V. 17. № 6. P. 1581.
46. Ruscic B., Goodman G. L., Bercowitz J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 9. P. 5443.
47. Su Q., Lu Y. // Huaxue Xuebao. 1984. V. 42. № 7. P. 697.
48. Джуринский Б. Ф., Бандуркин Г. А., Тананаев И. В. // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 4. С. 473.
49. Throckmorton M. C., Mourninghan R. E. Пат. 3794604 США // РЖХим. 1975. № 3. C27911.
50. Sylvester G., Witte J., Marwede G. Пат. 2848964 ФРГ // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. № 10. 96555d.
51. Throckmorton M. C. Пат. 3657205 США // Chem. Abstrs. 1972. V. 77. № 4. 21203y.
52. Beebe D. H., Gordon C. E., Thudium R. N., Throckmorton M. C., Hanlon T. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 2285.
53. Ricci G., Italia S., Cabassi F., Porri L. // Polymer Commun. 1987. V. 28. № 8. P. 223.
54. Бубнова С. В., Твердов А. И., Васильев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
55. Pan E., Zhong C., Xie D., Ouyang J. // Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. № 5. P. 395.
56. Gong Z., Li B., Yang G., Wang F. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 2. P. 116.
57. Wei J., Liao Y., Hu Z. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 5. P. 342.
58. Zhu X., Qiao Y., Han D. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 3. P. 207.
59. Ruan A., Li B., Wang L. // Gaofenzi Xuebao. 1987. № 1. P. 17.
60. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Биешев Я. Х., Балитова И. Ф., Муринов Ю. И., Толстиков Г. А., Никитин Ю. Е. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.
61. Монаков Ю. Б., Биешев Я. Х., Берг А. А., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1125.
62. Берг А. А., Монаков Ю. Б., Будтова В. П., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 295.
63. Пат. 6023406 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 103. № 4. 23637x.
64. Pedretti U., Lugli G., Poggio S., Mazzei A. Пат. 2399447 Франция // РЖХим. 1980. № 7. C379II.
65. Pedretti U., Lugli G., Poggio S., Mazzei A. Пат. 2833721 ФРГ // Chem. Abstrs. 1979. V. 90. № 22. 169316b.
66. Пат. 60408408 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 103. № 16. 124784y.
67. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. Пат. 4699962 США // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. № 26. 238396m.
68. Yu G., Li Y. // Cuihua Xuebao. 1988. V. 9. № 2. P. 190.
69. Li Y., Pang S., Xie D. // Gaofenzi Tongxun. 1985. № 2. P. 111.
70. Li Y., Liu G., Yu G. // J. Macromol. Sci. A. 1989. V. 26. № 2/3.
71. Bergbreiter D. E., Chen, L. B., Chandran R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1055.
72. Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Кондратьева Е. В., Паутов В. Д., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 915.
73. Liao Y., Lin X., Zhang S. A. Пат. 85101899 Китай // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 26. 227542p.
74. Yang C., Zheng Y., Wang F. // Hesheng Xiangjiao Gongue. 1987. V. 10. № 6. P. 409.
75. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1987. V. 4. № 1. P. 13.
76. Liao Y., Zhao L., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1988. V. 5. № 2. P. 34.
77. Pan E., Zhong C., Xie D., Ouyang J. // Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. № 4. P. 301.
78. Пат. 8202603 Нидерланды // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. № 8. 54873z.
79. Пат. 59131609 Япония // Chem. Abstrs. 1984. V. 101. № 26. 234771x.
80. Пат. 59136306 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. № 10. 80067q.
81. Takeuchi Y., Sakakibara M., Shibata T. Пат. 4461883 США // РЖХим. 1985. № 7. С. 334II.
82. Hattori I., Yoshizawa M., Tsutsumi F., Sakakibara M. Пат. 6351403 Япония // Chem. Abstrs. 1988. V. 109. № 18. 150261u.
83. Taube R., Geitner M., Dunkel J., Neupert H. J., Stricker J., Zill W. Пат. 243033 ГДР // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. № 26. 237493d.
84. Qi S., Gao X., Xiao S., Chen W. // Yingyong Huaxue. 1986. V. 3. № 1. P. 63.
85. Воллерштейн Е. Л., Глебова Н. Н., Гольштейн С. Б., Завадовская Э. Н., Шаранов О. К., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгополов Б. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.
86. Jin Y. T., Sun Y. F., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxun. 1979. № 6. P. 367.
87. Jin Y., Li X. W., Sun Y., Ouyang J. // Kexue Tongbao. 1982. V. 27. № 1. P. 32.
88. Jin Y., Sun Y., Liu X. Li X. Ouyang J. // Fenzi Kexue Yu Huaxue Yanjiu. 1984. V. 4. № 2. P. 247.
89. Gallazzi M. C., Bianchi F., Giarrusso A., Porri L. // Inorgan. Chim. Acta. 1984. V. 94. № 1–3. P. 108.
90. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 5. P. 351.
91. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 5. P. 358.

92. *Zhang X., Li X., Jin Y., Pei F.* // *Kexue Tongbao*. 1987. V. 32. № 12. P. 821.
93. *Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J.* // *Kexue Tongbao*. 1985. V. 30. № 8. P. 1047.
94. *Li X., Jin Y., Li G., Shun Y., Ouyang J.* // *Yingyong Huaxue*. 1986. V. 3. № 2. P. 77.
95. *Shan C., Li Y., Pang S., Ouyang J.* // *Huaxue Xuebao*. 1983. V. 41. № 6. P. 490.
96. *Shan C., Li Y., Pang S., Ouyang J.* // *Huaxue Xuebao*. 1983. V. 41. № 6. P. 498.
97. *Li X., Sun Y., Jin Y.* // *Huaxue Xuebao*. 1986. V. 44. № 11. P. 1163.
98. *Yeh G. H. C., Martin J. L., Hsieh H. L.* Пат. 4544718 США // Chem. Abstrs. 1986. V. 104. № 8. 51252g.
99. *Carbonaro A., Gordini S., Cucinella S.* Пат. 127236 Европа // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. № 14. 114922g.
100. *Carbonaro A., Gordini S., Cucinella S.* Пат. 201962 Европа // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 18. 139630f.
101. *Carbonaro A., Gordini S., Cucinella S.* Пат. 201979 Европа // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 16. 121167a.
102. *Carbonaro A., Ferraro D.* Пат. 204373 Европа // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 18. 139631g.
103. *Gordini S., Carbonaro A., Spina S.* Пат. 207558 Европа // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 10. 68561w.
104. *Yu G., Chen W., Wang Y.* // *Kexue Tongbao*. 1983. V. 28. № 7. P. 408.
105. *Yu G., Chen W., Wang Y.* // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 3. P. 421.
106. *Qian H., Yu G., Chen W.* // *Gaofenzi Tongxun*. 1984. № 3. P. 226.
107. *Chen W., Xiao S., Wang Y., Yu G.* // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 7. P. 892.
108. *Маркевич И. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.
109. *Яковлев В. А., Воллерштейн Е. Л., Черезова Л. С., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
110. *Гайлюнас Г. А., Биктимиров Р. Х., Хайруллина Р. М., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1385.
111. *Гайлюнас Г. А., Биктимиров Р. Х., Савельева И. Г.* // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1987. С. 43.
112. *Абдеева О. Г., Маркевич И. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
113. *Черненко Г. М., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 22. № 2. С. 536.
114. *Черненко Г. М., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 637.
115. *Чигир Н. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
116. *Jenkins D. K.* // Polymer. 1985 V. 26. № 1. P. 147.
117. *Lee D. H., Lee D. H., Ahn T. O.* // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 713.
118. *Jenkins D. K.* Пат. 91287 Европа // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. № 26. 213061b.
119. *Ikemadsu T., Hattori Y., Inoki Y., Tanaka M.* Пат. 3523613 ФРГ // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 2. 6978h.
120. *Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 375.
121. *Завадовская Э. Н., Шараев О. К., Борисов Г. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.
122. *Mazzei A.* // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. Suppl. 4. S. 61.
123. *Lee D. H., Jang J. K., Ahn T. O.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 6. P. 1457.
124. *Gaylord N. G.* // J. Polymer. Sci. D. 1970. V. 4. P. 183.
125. *Capitani C., Bruzzone M., Mazzei A.* // Chimie et industrie. 1977. V. 59. № 1. P. 33.
126. *Козлов О. И., Хайруллина Р. М., Марина Н. Г.* // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1987. С. 74.
127. *Yang J., Pang S., Ouyang J.* // *Gaofenzi Tongxun*. 1984. № 1. P. 73.
128. *Санягин А. А., Кормер В. А.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
129. *Qi S., Liu X., Chang Y., Chen W.* // *Yingyong Huaxue*. 1986. V. 3. № 3. P. 73.
130. *Chen W., Zheng J., Bai L., Gao T.* // *Kexue Tongbao*. 1986. V. 31. № 15. P. 1042.
131. *Бандуркин Г. А., Джуринский Б. Ф., Тананаев И. В.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 94.
132. *Jin Y., Zheng Y., Zhao H., Shen Z.* // *Yingyong Huaxue*. 1980. № 3. P. 83.
133. *Wang S., Zhao X., Ouyang J., Wang F.* // *Kexue Tongbao*. 1983. V. 28. № 18. P. 1116.
134. *Тюдзо Р.* // Караку-но рёники. 1982. Т. 36. № 4. С. 220.
135. *Соколов В. И.* // Наука в СССР. 1986. № 3. С. 71.
136. *Pan E., Hu J., Zhou C.* // Symposium on Polymer Chemistry and Physics. Hangzhou. Preprints. 1983. Р. 146.
137. *Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Жибер Л. Е., Козлов В. Г., Рафиков С. Р.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1431.
138. *Kozlov V. G., Marina N. G., Savel'eva I. G., Monakov Yu. B., Murinov Yu. I., Tolstikov G. A.* // Inorgan. Chim. Acta. 1988. V. 154. № 2. P. 239.
139. *Рафиков С. Р., Козлов В. Г., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Будтов В. П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 871.
140. *Кормер В. А., Васильев В. А., Бубнова С. В., Долинская Э. Р.* // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 5.

141. Кормер В. А., Курлянд С. К., Ковалев Н. Ф., Твердов А. И. // Каучук и резина. 1987. № 6. С. 11.
142. Shen Z., Ouyang J. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 9. 1987. P. 395.
143. Савельева И. Г., Безгина А. С., Наумова Ю. М. // Исследования в области химии высокомолекулярных соединений и нефтехимии. Уфа, 1977. С. 69.
144. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // Hua Hsueh Tung Pao. 1979. № 5. P. 426.
145. Sylvester G., Witte J., Marwede G. Пат. 2830080 ФРГ // Chem. Abstr. 1980. V. 92. № 16. 130367k.
146. Lugli G., Mazzai A., Poggio S. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 7. S. 2021.
147. Марина Н. Г., Гаделева Х. К., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А., Бочкарев М. Н., Бочкарев Л. Н., Калинина Г. С., Разуваев Г. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 173.
148. Марина Н. Г., Гаделева Х. К., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 641.
149. Jiang L., Zhang S. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1987 V. 10. № 3. P. 189.
150. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 733.
151. Козлов В. Г., Нефедьев К. В., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Кучин А. В., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
152. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Толстиков Г. А. // Chemia Stosowana. 1988. Т. 32. № 3/4. S. 547.
153. Wang F.-S., Zhao X.-J., Jiang C.-D., Gong Z. // Hua Hsueh Hsueh Pao. 1979. V. 37. № 2. P. 111.
154. Авдеева О. Г., Шараев О. К., Маркевич И. Н., Тинякова Е. И., Бондаренко Г. Н., Долголоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.
155. Ricci G., Boffa G., Porri L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. В. 7. № 6. S. 355.
156. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Жибер Л. Е., Дувакина Н. В., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 5. С. 1182.
157. Yu G., Hu Z. // Kao Fen Tzu Tung Hsun. 1980. № 6. P. 312.
158. Бодрова В. С., Пискарева Е. Н., Бубнова С. В., Кормер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2301.
159. Yang L., Zhu X. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1984. V. 7. № 5. P. 356.
160. Бодрова В. С., Пискарева Е. Н., Кормер В. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 645.
161. Jenkins D. K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 152.
162. Carbonaro A., Bruzzone M. // Inorgan. Chim. Acta. 1984. V. 94. № 1–3. P. 105.
163. Ren S., Gao X., Jiang L. // Gaofenzi Tongxun. 1982. № 6. P. 435.
164. Ren S., Jiang L., Gao X. // Kao Fen Tzu Tung Hsun. 1981. № 2. P. 134.
165. Throckmorton M. C. Пат. 4663405 США // РЖХИМ. 1988. № 1. С. 544.
166. Xie D., Zhong C., Yuan N., Sun Y., Xiao S., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxun. 1979. № 4. P. 233.
167. Bolognesi A., Destri S., Porri L., Wang F. // Makromolek. Chem., Rapid Commun. 1982. В. 3. № 4. S. 172.
168. Yeh H. C., Hsieh H. L. // Amer. Chem. Soc. Polymer. Preprints. 1984. V. 25. № 2.
169. Скуратов К. Д., Лобач М. И., Хачатуров А. С., Кормер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1406.
170. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
171. Xie D., Zhong C. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 3. P. 220.
172. Wang F., Bolognesi A. // Gaofenzi Tongxun. 1982. № 3. P. 238.
173. Cabassi F., Porzio W., Ricci G., Brückner S., Meille S. V., Porri L. // Makromolek. Chem. 1988. В. 189. № 9. S. 2135.
174. Brückner S., Meille S. V., Porzio W., Ricci G. // Makromolek. Chem. 1988. В. 189. № 9. S. 2145.
175. Wang F., Bolognesi A., Immirzi A., Porri L. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. № 12. S. 3617.
176. Shen Z. // Inorgan. Chim. Acta. 1987. V. 140. № 12. P. 7.
177. Shen Z., Farona M. F. // Polymer. Bull. 1983. V. 10. № 12. P. 8.
178. Shen Z., Farona M. F. // Polymer. Bull. 1983. V. 10. № 78. P. 298.
179. Yang M., Zhao J., Li A., Shen Z., Zhang M., Lin S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1989. V. 27. № 11. P. 3829.
180. Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Сегизова Н. Т., Бондаренко Г. Н., Пржияловская Н. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1428.
181. Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Сегизова Н. Т., Бондаренко Г. Н., Нечитайло Н. А., Дзюбина М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 55.
182. Мударисова Р. Х., Муллагалиев И. Р., Карасева А. В., Ольховская Л. И., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 12. С. 2823.
183. Wang S., Zhao X., Wang F. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 5. P. 347.
184. Ballard D. G. H., Pearce R. // J. Chem. Soc. Commun. 1975. № 15. P. 621.
185. Ballard D. G. H., Courtis A., Holton J., McMeeking J., Pearce R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 22. P. 994.
186. Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. № 1. P. 45.

187. Watson P. L., Herskovitz T. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1983. V. 212. Г. 459.
 188. Mauermann H., Swepston P. N., Marks T. J. // Organometallics. 1985. V. 4. № 1. P. 200.
 189. Jeske G., Lauke H., Mauermann H., Swepston P. N., Schumann H., Marks T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 26. P. 8091.
 190. Jeske G., Schock L. E., Swepston P. N., Schumann H., Marks T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 26. P. 8103.
 191. Cai S., Xiao S., Liu H. // Cuihua Xuebao. 1984. V. 5. P. 287.
 192. Дуекина Н. В., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 227.
 193. Гольштейн С. Б., Яковлев В. А., Бондаренко Г. Н., Ямпольский Ю. П., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 657.
 194. Шамаева З. Г., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 846.
 195. Shan C., Lin Y., Ouyang J., Fan Y., Yang G. // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 3. S. 629.
 196. Shan C., Lin Y., Wang M., Shi E., Ouyang J. // Kexue Tongbao. 1987. V. 32. № 14. P. 964.
 197. Сабиров З. М., Монаков Ю. Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 143.
 198. Xie D., Gong Z., Wang F. // Goafenzi Xuebao. 1988. № 1. P. 45.
 199. Gong Z., Xie D., Wang F. // Gaofenzi Xuebao. 1988. № 3. P. 166.
 200. Долгоплоск Б. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 11. С. 2027.
 201. Zhao X., Tian F. // Kexue Tongbao. 1982. V. 27. № 12. P. 731.
 202. Zhao X., Wang F. // Kexue Tongbao. 1983. V. 28. № 6. P. 776.
 203. Сабиров З. М., Минченкова Н. Х., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 1. С. 158.
 204. Bolognesi A., Destri S., Zhou Z., Porri L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 10. S. 679.
 205. Shan C., Ouyang J. // Cuihua Xuebao. 1989. V. 10. № 1. P. 107.
 206. Qian B., Xu Y., Zhou E. // Chin. J. Polym. Sci. 1988. V. 6. № 2. P. 97.
 207. Wang S., Li Z., Wang F. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 6. P. 420.
 208. Witte J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 94. № 1. S. 119.
 209. Подалинский А. В., Федоров Ю. Н., Лобач М. И., Ковалев Н. Ф., Осинчук Е. О., Кормер В. А. // Пром-сть синт. каучука. 1987. № 7. С. 7.
 210. Смирнова Л. А., Ковалев Н. Ф., Цыпкина И. М., Кормер В. А. // Каучук и резина. 1989. № 4. С. 12.
 211. Пискарёва Е. П., Ковалев Н. Ф., Гречановский В. А., Кормер В. А. // Каучук и резина. 1986. № 3. С. 11.
 212. Камаева О. А., Пискарёва Е. П., Гречановский В. А., Курлянд С. К. // Каучук и резина. 1989. № 12. С. 4.
 213. Qian B., Qin W., Yu F., Zhou E., Cheng R. // Kexue Tongbao. 1981. V. 26. № 20. P. 1244.
 214. Wang Y., Qin W. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1984. V. 7. № 4. P. 304.
 215. Qin W., Li S., Zhang P. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 2. P. 120.
 216. Li S., Qin W. // Gaofenzi Tongxun. 1984. № 2. P. 125.
 217. Qian B., Yu F., Cheng R., Ruan M., Zhang W., Li S., Zhang Y., Yang Y. // J. Appl. Polymer. Sci. 1985. V. 30. № 1. P. 375.
 218. Qiao S. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1986. V. 9. № 1. P. 48.
 219. Qiao S. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1986. V. 9. № 5. P. 311.
 220. Qiao S. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1988. V. 11. № 6. P. 469.
 221. Qiao S. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1984. V. 7. № 1. P. 61.
 222. Кормер В. А., Макеева А. Р., Морозов Ю. Л., Гурьева Е. С. // Каучук и резина. 1986. № 4. С. 12.
 223. Новикова Г. Е., Карлина И. А., Сидорович Е. А., Курлянд С. К., Кормер В. А., Лобач М. И., Шибаева А. Н., Чурляева Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1357.
 224. Zhou E., Xu B. // Gaofenzi Tongxun. 1982. № 3. P. 178.
 225. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д., Петрова М. А., Нельсон К. В., Березкина А. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2305.
 226. Петрова Г. П., Васильева М. А., Курлянд С. К., Лобач М. И., Чурляева Л. А., Кормер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2186.
 227. De Candia F., Romano G., Russo R. // J. Appl. Polymer. Sci. 1987. V. 34. № 1. P. 211.
 228. De Candia F., Romano G. // J. Appl. Polymer. Sci. 1989. V. 38. № 2. P. 249.
 229. De Candia F., Romano G., Russo R. // J. Polymer. Sci. Polymer. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2109.
 230. Пат. 5945311 Япония // Chem. Abstrs. 1984. V. 101. № 2. 8524y.
 231. Пат. 267675 Европа // Chem. Abstrs. 1988. V. 109. № 22. 191952p.
 232. Пат. 59196307 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. № 14. 114923h.
 233. Gargani L., Bruzzone M. // Polymer. Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 27.
 234. Lawretti E., Gargani L. // Rubber and Plastics News. 1988. V. 17. № 17. P. 18.
 235. Jia L., Wang G., Yu W., Liu L. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 6. P. 432.
 236. Kautsch. Gummi Kunstst. 1989. B. 42. № 11. S. 970.
 237. Пат. 0166248 Япония // Chem. Abstrs. 1989. V. 111. № 8. 59402w.
 238. Мусеева Е. Б., Деркачева Е. С., Гинзбург Л. В., Донцов А. А., Резниченко С. В. // Пром-сть синт. каучука. 1987. № 12. С. 12.
 239. Yu F., Xu G., Zhang C., Song X. // Yingyong Huaxue. 1983. V. 1. № 1. P. 58.

240. Zhou H., Yu F. // Hecheng Xiangjiao Gongye. 1986. V. 9. № 5. P. 354.
241. Wei X., Mo Z., Zhang H., Yan Y. // Yingyong Huaxue. 1987. V. 4. № 5. P. 45.
242. Петрова Г. П., Васильева М. А., Гармашова Г. Д., Журавлева И. П. // Каучук и резина. 1989. № 3. С. 8.
243. Рабогнов В. В. // Каучук и резина. 1987. № 3. С. 2.

Институт химии БНЦ УрО
АН СССР

N. G. Marina, Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, G. A. Tolstikov

LANTHANIDES COMPOUNDS — CATALYSTS OF STEREOSPECIFIC
POLYMERIZATION OF DIENE MONOMERS

S u m m a r y

Results of studies in the field of polymerization of conjugated dienes on *cis*-regulating lanthanides-containing catalysts of the ion-coordinating type are summarized. Influence of the catalysts composition, monomer structure and conditions of polymerization on activity and stereospecificity of catalysts is discussed. Factors affecting the molecular mass characteristics of polymers and methods of their regulation are analysed. On the basis of results of the study of plastoelastic, physico-mechanical and service characteristics of «lanthanide» polydienes and vulcanizates the prospects of their usage are discussed.