

УДК 541.64:547.315.2:546.66

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 1994 г. Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, З. М. Сабиров

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 14.02.94 г.

Обобщены результаты исследований по полимеризации и сополимеризации диенов на лантаноидсодержащих катализитических системах. Проанализированы основные факторы, влияющие на молекулярные свойства образующихся полидиенов – их стереорегулярность и молекулярно-массовые характеристики. С привлечением данных квантово-химических расчетов обсуждается вопрос о структуре активных центров и механизме *цис*-полимеризации диенов на лантаноидных катализаторах. Рассмотрены некоторые свойства "лантаноидных" эластомеров и соответствующих вулканизатов и показана перспективность их использования.

Открытие и промышленное использование катализаторов Циглера–Натта в немалой степени способствовало развитию технического прогресса во второй половине XX века, сделав широкодоступным ряд новых синтетических полимеров. Одно из направлений работ по совершенствованию катализаторов этого типа связано с расширением круга используемых в их составе основных компонентов, включающих, в частности, соединения *f*-элементов – лантаноидов. Главное, что характеризует лантаноидные катализаторы, это возможность получения с их помощью полибутадиена и полизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев. В данном обзоре обобщаются работы Российских ученых, направленные на исследование возможностей использования этих катализаторов для процессов полимеризации диенов. Промышленность редкоземельных элементов располагает сырьевой базой, намного превосходящей существующий и прогнозируемый спрос на них [1]. До сих пор в подавляющем большинстве случаев лантаноиды используются в виде смесей и концентратов. При мерно половина всего их мирового потребления идет на получение катализаторов различных химических процессов, число которых может быть расширено за счет применения лантаноидных катализаторов при производстве синтетических каучуков.

ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Наиболее широко исследуются те лантаноидсодержащие катализаторы ионно-координационного типа, которые обеспечивают образование *цис*-полидиенов. Среди них можно выделить следующие группы.

I группа охватывает катализитические системы типа $\text{LnHal}_3 \cdot nL\text{-AlR}_3$, где Ln – металл лантаноидной группы, L – различные лиганды с $n \leq 3$. Исходное соединение лантаноида можно получить при взаимодействии галогенида лантаноида (кристаллогидратной формы) с соответствующим органическим основанием [2]. Используются комплексы, содержащие разнообразные электронодонорные лиганды L : спирты [3, 4], циклические эфиры [5], алифатические эфиры ортофосфорной кислоты [6 - 12], алифатические и циклические сульфоксиды [9, 11, 13]. Перевод соли в форму комплекса приводит в некоторых случаях к появлению растворимости в углеводородах, что достигается, например, при использовании трибутилфосфата (ТБФ), некоторых сульфоксидов.

II группа представлена катализаторами, в которых исходный лантаноидный компонент LnX_3 не содержит галогена. Используются октаноаты [14, 15], стеараты [16 - 20], нафтенаты [10, 15], ацетилацетонаты [16] трехвалентных лантаноидов, а также соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [16, 17, 20]. В таких катализитических системах помимо LnX_3 и AlR_3 обязательно наличие галогенсодержащего компонента (наиболее часто используется AlR_2Cl), роль которого сводится к галоидированию лантаноида за счет обменных реакций.

III группа характеризуется тем, что исходное галогенсодержащее лантаноидное соединение содержит связь $\text{Ln}-\text{C}$. *Цис*-полимеризацию диенов катализируют, например, системы $\text{R}'\text{LnHal}_2 \cdot n\text{TGF-AlR}_3$ [21 - 25]. Образование соединений лантаноидов данного типа происходит в среде ТГФ при реакции окислительного присоединения $\text{R}'\text{Hal}$ (трифенилметилхлорид, бензилхлорид, фенилбромид, аллилиодид) к нульвалентным лантаноидам

[21, 22, 24, 26]. Наиболее удобны при исследованиях трифенилметиллантоидихлориды, неспособные к реакциям α - и β -распада. Чтобы предотвратить α -распад бензиллантоидихлоридов, реакцию окислительного присоединения можно проводить в присутствии небольших количеств диена (изопрен : Ln \leq 10), при этом образуются более устойчивые олигодиенильные производные. Олигоизопренилнеодимдихлорид, освобожденный от сольватно связанного тетрагидрофурана (ТГФ : Nd < 0.3), вызывает *цис*-полимеризацию диена и при отсутствии алюминий-органического сокатализатора [27].

Использование катализаторов на основе индивидуальных лантоидорганических соединений различной структуры является одним из этапов на пути выяснения природы активных центров, поэтому вполне обосновано то внимание, которое уделяется вопросам синтеза и превращений таких соединений [28 - 37].

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

При исследовании полимеризации диенов в первую очередь изучается влияние состава катализитических систем, структуры диенового мономера и условий проведения полимеризации на активность катализаторов и молекулярные свойства образующихся полидиенов.

Факторы, определяющие активность и стереоспецифичность катализаторов

Природа лантоида. Активность катализаторов существенно зависит от химической природы лантоида. В конкретных условиях полимеризации ряды активности могут незначительно меняться, однако во всех случаях скорость полимеризации диена соответствует общей последовательности La < Ce < Pr < Nd > Gd > Tb > Dy > Ho > Er [8, 11]. Константа скорости роста k_p изменяется аналогичным образом: при полимеризации бутадиена k_p увеличивается с ростом атомного номера лантоида в цериевой подгруппе, а в иттриевой подгруппе наблюдается обратная зависимость (табл. 1). В ряду лантоидов число активных центров уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Такие же закономерности отмечаются при *цис*-полимеризации изопрена [15] и пиперилена [39].

Хотя константа k_p и зависит от природы лантоида, стереорегулирующая способность наиболее активных катализаторов при полимеризации бутадиена примерно одинакова (табл. 1). При полимеризации изопрена содержание 3,4-звеньев в *цис*-полимере имеет тенденцию к снижению с ростом атомного номера лантоида (от 2.5 до 1%),

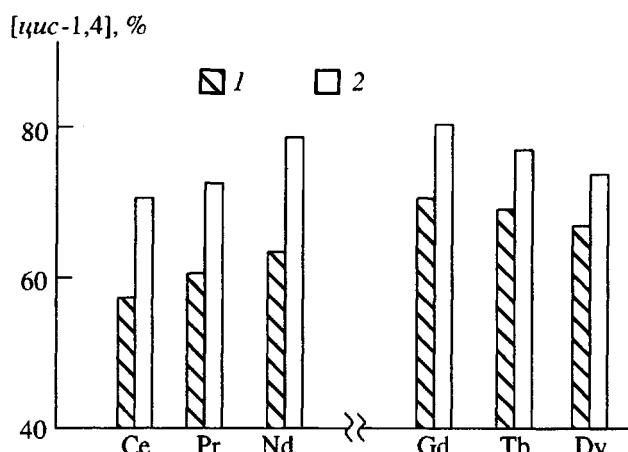


Рис. 1. Зависимость содержания *цис*-1,4-звеньев в полипиперилене от природы лантоида при полимеризации в толуоле (1) и гептане (2) при 25°C на катализаторах $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [8].

а *транс*-1,4-звенья в образцах не обнаружены. Судя по данным ЯМР ^{13}C , из трех возможных вариантов присоединения *цис*-1,4-звеньев в полизопрене наблюдается только присоединение "голова–хвост", что подтверждается также результатами озонолиза [40]. На лантоидных катализаторах так образуется полизопрен, углеводородная цепь которого практически не отличается от цепи НК.

При полимеризации *транс*-изомера пиперилена наблюдается достаточно четко выраженная зависимость микроструктуры полимера от природы лантоида (рис. 1). Данная зависимость в определенной мере аналогична той, которая выявлена при изучении влияния природы лантоида на активность этих же катализаторов, т.е. содержание *цис*-1,4-звеньев в полипиперилене увеличивается с ростом атомного номера лантоида в цериевой подгруппе и соответственно снижается в иттриевой. Наиболее стереорегулярный полипиперилен образуется при прочих равных

Таблица 1. Зависимость константы скорости роста k_p и концентрации активных центров ($c_{\text{ак}}$) от природы лантоида при полимеризации бутадиена в толуоле, 25°C [38]

Лантоид	k_p , л/моль мин	$c^*_{\text{ак}}$, %	<i>Цис</i> -1,4-звенья, %
La	10	12	95
Ce	40	9	95
Nd	140	7	95
Gd	130	5	95
Dy	30	5	94

* Здесь и далее от концентрации соединения лантоида.

Таблица 2. Микроструктура полипиперилена (конверсия 60 - 70%), полученного при 25°C в гептане на катализаторах $\text{LnHal}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [8]

Лантаноид	Галоген	Содержание звеньев, %		
		цис-1,4-	транс-1,4-	транс-1,2-
Pr	Cl	71	9	20
	Br	73	9	18
	I	35	34	31
Gd	Cl	79	3	18
	Br	83	2	15
	I	69	11	20

Таблица 3. Влияние лигандного окружения лантаноида на стереоспецифичность каталитических систем при полимеризации пиперилена в гептане при 25°C (конверсия 50 - 52%)

Каталитическая система	Содержание звеньев, %	
	цис-	1,4-
$\text{PrI}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [24]	38	70
$\text{PrI}_3 \cdot 2\text{TGF}\text{-Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3^*$	86	89
$\text{C}_3\text{H}_5\text{PrI}_2 \cdot 2\text{TGF}\text{-Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [24]	86	90

* Данные для системы на основе $\text{PrI}_3 \cdot 2\text{TGF}$ публикуются впервые.

условиях на гадолиниевом катализаторе. Цепь полипиперилена, полученного на неодимовом катализаторе, состоит из сочетания звеньев 1,4- и 1,2-присоединения; 3,4-звенья спектрально не обнаружены. По данным озонолиза этого полидиена в последовательностях из нескольких 1,4-звеньев они присоединены только по типу "голова-хвост" [19].

Природа лигандов. Известно, что микроструктура полибутадиена, полученного с помощью каталитических систем на основе галогенидов *d*-элементов, сильно зависит от природы галогена. Особенностью катализаторов на основе *f*-элементов (лантаноиды, уран) является отсутствие такой зависимости [41, 42]. Однако влияние природы галогена на реакционную способность активных центров удалось выявить и у лантаноидных катализаторов. При полимеризации бутадиена это подтверждают данные о константах скорости реакции роста [11], а в случае других полидиенов и их микроструктура. В ряду хлор-, бром- и иодсодержащих катализаторов происходит некоторое снижение доли цис-1,4-звеньев в полизопрене за счет звеньев 3,4-присоединения. В наиболее явной форме влияние природы галогена проявляется при полимеризации пиперилена (табл. 2), причем хлор- и бромсодержащие ката-

лизаторы близки не только по своей стереоспецифичности, но и по активности.

При варьировании лиганда *L* в составе исходной компоненты $\text{LnHal}_3 \cdot 3L$ микроструктура полибутадиена не изменяется. Тем не менее в каталитических системах на основе трибутилфосфатных и диамилсульфоксидных комплексов одного и того же галогенида лантаноида образуются, судя по константам скорости роста [11], неидентичные активные центры. Учитывая высокую основность ТБФ и сульфоксида, можно предположить, что такие лиганды не полностью удаляются из координационной сферы лантаноида при реакции $\text{LnHal}_3 \cdot 3L$ с AlR_3 и, находясь в активных центрах, влияют на их реакционную способность.

Этот эффект должен проявляться сильнее с ростом прочности комплексов, которая, как известно, максимальна у иодидов металлов. Действительно, установлено влияние природы лиганда на стереорегулирование в случае иодсодержащих катализаторов (табл. 3). Эти данные дают основание полагать, что выявленная при полимеризации пиперилена (табл. 2) низкая стереоспецифичность систем на основе иодидов лантаноидов обусловлена, очевидно, наличием ТБФ в активных центрах. По-видимому, в "чистом" виде влияние природы галогена на стереоспецифичность и активность катализаторов $\text{LnHal}_3 \cdot nL\text{-AlR}_3$ можно оценить только при использовании в качестве лиганда слабых органических оснований (ТГФ, спирты).

Зависимость между наличием и природой галогена в катализаторе и функционированием его активных центров достаточна сложна и определяется в целом лигандным окружением лантаноида. При использовании каталитически активных соединений со связями Ln-Hal образуются полидиены с высоким содержанием цис-звеньев. Сформировалось даже мнение о том, что в противном случае лантаноидные катализаторы не способны к проявлению цис-стереоспецифичности. Однако в последнее время появляется все больше фактов, опровергающих такие представления.

Системы на основе полиядерных комплексов $\{[\text{C}_6\text{F}_5]_3\text{GeI}_7\text{M}_2\}\text{Ln} \cdot 3L\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, где M – ртуть или кадмий, Ln – празеодим или неодим в трехвалентном состоянии, проявляют каталитическую активность при полимеризации диенов [43]. Так, при 25°C на таких катализаторах образуется полибутадиен, содержащий до 90% цис-1,4-звеньев.

Продукты дробления лантаноидных металлов в среде ароматического углеводорода, включающие активные интермедиаты карбенового типа $[\text{=CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{Ln}-]$, инициируют цис-1,4-полимеризацию бутадиена и изопрена. Предполагается, что роль электроноакцепторного лиганда играет в данном случае масса металла

или его комплекс с полисопряженным (полиацетиленовым) фрагментом, образующимся за счет полимеризации растворителя [37]. Алкоголят или карбоксилат лантаноида, химически связанный с мелкодисперсным силикагелем, на поверхности которого образуются соединения типа $[SiO_2]-O-Nd(OR)_2$, вызывает в сочетании с триизобутилалюминием формирование полибутидена и полизопрена, содержащих 76 - 95% *цис*-1,4-звеньев [44].

При отсутствии электроноакцепторных групп у лантаноидов образуются *транс*-полидиены. Так, системы, состоящие из сочетания алкоголята или карбоксилата лантаноида с триизобутилалюминием, малоактивны и приводят к формированию макроцепей с содержанием *транс*-1,4-звеньев до 85% [45]. Металлоорганические производные типа LnR_3 катализируют *транс*-полимеризацию диенов (табл. 4).

Безгалоидные ионно-координационные катализитические системы на основе соединений *d*-элементов приводят, как правило, к 1,2- и 3,4-полимерам бутадиена и изопрена соответственно. Лантаноидные катализаторы обеспечивают 1,4-присоединение звеньев и при отсутствии галогена. Они проявляют высокую стереоспецифичность и (в зависимости от лигандного окружения *f*-металла) направляют процесс в сторону формирования полидиенов с преимущественным содержанием либо *цис*-1,4-, либо *транс*-1,4-звеньев. Образование полибутидена и полизопрена со смешанной микроструктурой и значительным содержанием 1,2(3,4)-звеньев зафиксировано только при использовании фенилкарбиннеодима [28, 30].

Структура AlR_3 . Полимеризация диенов происходит при использовании в составе лантаноидной системы триалкила алюминия или диалкилалюминийгидрида. Системы $LnHal_3 \cdot nL-AlR_2Hal$ не обладают каталитической активностью. Более того, диалкилалюминийгалогенид проявляет себя как каталитический яд при добавлении его к системам $LnHal_3 \cdot nL-AlR_3$ [46]. Аналогичный эффект наблюдается и в том случае, когда содержание диалкилалюминийгалогенида в катализаторах II группы превышает необходимый оптимум [16].

Скорость полимеризации диена при 25°C существенно зависит от структуры алюминийорганического компонента в составе катализатора. Увеличение температуры полимеризации способствует сближению таких систем по активности [11]. Кроме этого, при 25°C выход полизопрена на катализаторах $LnCl_3 \cdot 3TBF-AlR_3$ ($Ln = Pr, Nd$) снижается в ряду $Al(nC_{10}H_{21})_3 > Al(nC_6H_{13})_3 > Al(C_2H_5)_3$, а при 80°C происходит полное обращение этого ряда. Очевидно с ростом температуры распадаются ассоциаты и сокатализитическая

Таблица 4. Микроструктура полидиенов, полученных в ароматических углеводородах на лантаноидорганических соединениях LnR_3 [27, 30, 33]

LnR_3	Температура полимеризации, °C	Содержание звеньев, %			
		<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-	3,4-
Полибутиден					
$(C_6H_5CH_2)_3Nd \cdot nDDE^*$	20	0	96.5	3.5	-
	50	0	97.0	3.0	-
$[C_4H_9(C_4H_6)_m]_3Nd$	30	0	96.0	4.0	-
$[C_4H_9(C_4H_6)_m]_3Pr$	30	0	97.5	2.5	-
$[C_4H_9(C_4H_6)_m]_3Sm$	30	0	93.4	6.5	-
Полизопрен					
$(C_6H_5CH_2)_3Nd \cdot nDDE$	50	0	91.5	0	8.5

* Диэтиловый эфир, $n < 3$.

активность AlR_3 приходит в соответствие с их реакционной способностью. При повышении температуры полимеризации исчезает и аномальная зависимость выхода полидиена от соотношения $Al : Nd$, которая наблюдается при использовании способных к ассоциации алюминийорганических сокатализаторов [46]. Все это свидетельствует о том, что только мономерная форма AlR_3 приводит к образованию активных центров. Число активных центров в неодимовых катализаторах, содержащих выше AlR_3 (6 - 8 углеродных атомов в радикалах R), в ~2 раза ниже, чем при использовании триизобутилалюминия [38, 47]. Достаточно неожиданно оказалось, что при полимеризации и бутадиена [47], и изопрена [15] от природы AlR_3 зависит также константа скорости роста.

На зависимость реакционной способности лантаноидных активных центров от природы AlR_3 указывает и микроструктура полидиенов. При варьировании AlR_3 несколько меняется соотношение между *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньями в полибутидене, тогда как доля 1,2-звеньев сохраняется на одном уровне (около 0.6% при 25°C) за исключением катализатора с дизобутилалюминийгидридом, когда их содержание возрастает в ~3 раза [11]. При снижении концентрации бутадиена (< 0.5 моль/л), а также с ростом температуры полимеризации (от 25 до 80°C) зависимость содержания *цис*-1,4-звеньев от структуры AlR_3 усиливается [7].

Условия полимеризации. Рисунок 2 дает возможность судить о масштабах зависимости скорости полимеризации диенов от природы растворителя. Во всех случаях процесс протекает быстрее в среде алифатического углеводорода, чем

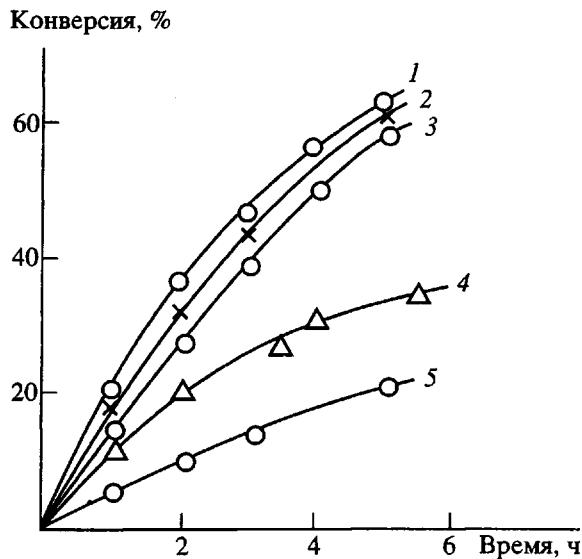


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации пиперилена при 25°C на катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в изопентане (1), *n*-гептане (2), хлорбензоле (3), бензоле (4) и толуоле (5) [8].

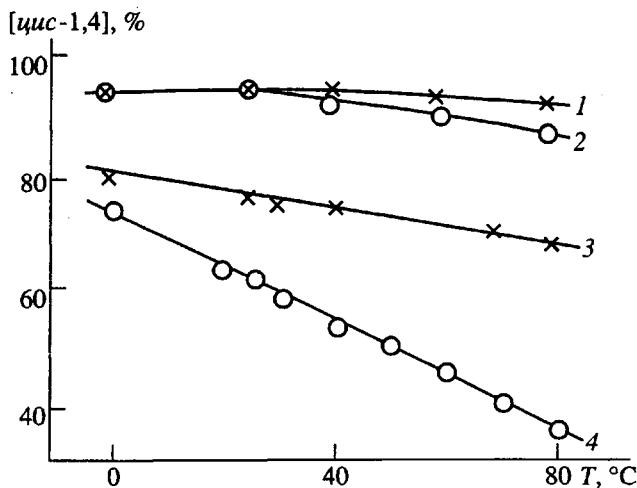


Рис. 3. Влияние температуры полимеризации в гептане (1, 3) и толуоле (2, 4) на содержание цис-1,4-звеньев в полибутадиене (1, 2) и полипиперилене (3, 4), полученных на катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [48].

ароматического. Данные, полученные в *n*-гептане и толуоле (табл. 5), показывают, что в этих растворителях не совпадают скорости роста макрочепей. Аналогичный эффект зафиксирован [25] и при полимеризации изопрена в *n*-гексане ($k_p = 730 \text{ л}/(\text{моль мин})$) и толуоле ($k_p = 240 \text{ л}/(\text{моль мин})$) при 25°C на катализитической системе $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNdCl}_2 \cdot \text{TGF-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, приготовленной в присутствии добавок пиперилена. Снижение константы скорости роста под влиянием арома-

тического углеводорода, очевидно, обусловлено его конкуренцией с диеновым мономером за координацию на активном центре. Чем выше π -донорность ароматического углеводорода, тем сильнее он, образуя ареновый комплекс с лантаноидом, тормозит рост полидиеновой цепи. В результате скорость полимеризации диенов соответствует ряду бензол > толуол > ксиол [8, 11, 23, 25]. Величина k_p при полимеризации бутадиена и изопрена в алифатическом углеводороде в 2 - 3 раза выше, чем при использовании толуола [11, 25, 38]; в случае же пиперилена это различие выражено еще сильнее [39], что, очевидно, свидетельствует о более слабой способности этого диена конкурировать с толуолом за координационное место в активном центре.

Полимеризация бутадиена и изопрена при температурах, близких к комнатной, приводит к образованию полимеров, микроструктура которых не зависит от природы углеводородного растворителя. Однако при более жестких температурных условиях микроструктура полибутадиена, полученного в гептане и толуоле, не совпадает (рис. 3). Не совпадает она и при проведении полимеризации (25°C) в растворах с концентрацией бутадиена ниже 0.3 - 0.4 моль/л [48]. Эффекты, обусловленные растворителем, более заметны при полимеризации пиперилена и проявляются при умеренных температурах процесса (рис. 1 и 3). Во всех этих случаях доля цис-1,4-звеньев в полидиене выше, а доля транс-1,4-звеньев ниже при использовании алифатического углеводорода.

Молекулярно-массовые характеристики цис-полидиенов

Катализаторы, содержащие наиболее активные в полимеризации металлы (празеодим, неодим, гадолиний), образуют цис-полидиены близкой ММ [9, 39]. Такие системы характеризуются также близостью кинетических констант (табл. 6). Эти данные в сочетании с результатами оценки микроструктуры позволяют сделать вывод о возможности использования катализаторов, содержащих смесь лантаноидов. Наличие церия в таких смесях по ряду причин нежелательно.

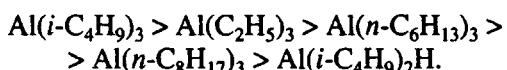
На примере хлор- и бромсодержащих катализаторов не зафиксировано заметного влияния природы галогена на M_w полидиенов [11]. При переходе к иодсодержащим системам иногда происходит резкое снижение ММ (характеристическая вязкость полизопрена, полученного на системах $\text{PrI}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, составляет 3.9, 4.1 и 0.4 дL/g для хлора, брома и иода соответственно [11]). Причина этого не связана, вероятно, с особым влиянием иода на реакции ограничения цепей, а обусловлена наличием трибутилfosфатного лиганда в иодсодержащих центрах. Так, катализаторы на основе $\text{C}_3\text{H}_5\text{PrI}_2 \cdot 2\text{TGF}$ и $\text{PrI}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi$

при прочих равных условиях дают полипиperiлен с характеристической вязкостью 5.1 и 1.1 дL/г соответственно [24].

При варьировании высокоосновного лиганда L в катализаторах на основе $\text{NdCl}_3 \cdot 3L$ характеристическая вязкость полидиена сохраняется на одном уровне [11].

При изменении концентрации только исходного комплекса $\text{LnHal}_3 \cdot 3L$ и прочих равных условиях ММ полимера практически не меняется. Однако увеличение концентрации $\text{LnHal}_3 \cdot 3L$ при постоянном соотношении $\text{Al} : \text{Ln}$ приводит к существенному снижению ММ полидиена и некоторому уширению его ММР [9]. Аналогичные эффекты наблюдаются и при увеличении соотношения $\text{Al} : \text{Ln}$ [9, 17, 38, 47, 49]. Следует также учесть, что количество металлополимерных связей, определенных по тритиевым меткам в полизопрене, увеличивается с ростом соотношения $\text{Al} : \text{Ln}$ (рис. 4). Все это означает, что происходит передача цепи на алюминийорганический сокатализатор. В результате при использовании триизобутилалюминия общее число макромолекул, образовавшихся к концу процесса, в несколько раз превышает число цепей полизопрена, сформировавшихся на таком же неодимовом катализаторе, из которого почти полностью удален свободный $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [49]. При таких условиях ММ полидиена увеличивается в широком диапазоне конверсий (табл. 7), процесс приобретает черты "живой" полимеризации, осложненной в данном случае передачей на изопрен, в результате чего число макроцепей увеличивается с конверсией.

При использовании различных алюминийорганических сокатализаторов величина M_w полизобутилена снижается в ряду [47]



Эти данные, однако, не означают, что происходит активная передача цепи на высшие AlR_3 , поскольку при увеличении концентрации, например $\text{Al}(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})_3$, характеристическая вязкость полизопрена сохраняется на одном уровне [11]. В связи с этим следует учесть наличие зависимости реакционной способности активных центров от структуры алюминийорганического сокатализатора, а также склонность к ассоциации AlR_3 с радикалами нормального строения, тогда как в реакциях переноса участвует, очевидно, только мономерная форма AlR_3 . Об этом свидетельствует отсутствие пропорциональности изменения скорости передачи цепи полидиена с концентрацией дизобутилалюминийгидрида [49, 50].

Из сопоставления относительных констант передачи цепи на различные AlR_3 (табл. 8) очевидна значительно более высокая активность гидридного производного как передатчика растущих цепей.

Таблица 5. Результаты полимеризации диенов в толуоле и гептане при 25°C на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [11, 38, 39]

Мономер	Раство- ритель	Цис-1,4- звенья, %	k_p , л/(моль мин)	$c_{\text{а.ц.}}$, %
Бутадиен	Толуол	95	140	7
	Гептан	95	470	6
Изопрен	Толуол	95	80	9
	Гептан	95	120	8
Пиперилен	Толуол	64	14	9
	Гептан	78	70	6

Таблица 6. Кинетические параметры полимеризации бутадиена в толуоле при 25°C на катализаторах $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBФ-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ [9]

Ln	k_p , л/(моль мин)	$k_n^M \times 10^2$, л/(моль мин)	$(k_n^M/k_p) \times$ $\times 10^4$	k_n^{Al} , л/(моль мин)	$(k_n^M/k_p) \times$ $\times 10^2$
Ce	30	2.7	9.0	1.7	6.0
Nd	140	1.0	0.7	9.5	7.1
Gd	140	1.3	0.9	7.0	5.0

пей, что и приводит к образованию наиболее низкомолекулярных полидиенов. Передача может происходить путем обмена растущей цепи, связанной с лантаноидом, как на изобутильную группу, так и на атом водорода $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$. При оценке расхода связей $\text{Al}-\text{H}$ и $\text{Al}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ в ходе полимеризации изопрена на системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ($\text{Al} : \text{Nd} = 20$) было установлено, что количество связей изобутил-металл остается практически неизменным, тогда как содержание связей $\text{Al}-\text{H}$ уменьшается на 50% [51]. Таким образом, передача цепи на дизобутилалюминийгидрид осуществляется путем перехода гидрид-иона от алюминия к неодиму. Результаты спектроскопии ЯМР ^2H полидиенов также привели к выводу, что при использовании дизобутилалюминийдейтерида основным местом реакции передачи цепи является связь $\text{Al}-\text{D}$ [52].

В присутствии $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ уже в начале полимеризации кривые ММР полидиена заметно расширяются, с ростом конверсии хроматограммы ГПХ в зависимости от концентрации этого сокатализатора приобретают либо колоколообразную форму [49], либо совершенно явным становится наличие двух максимумов [47]; при этом сильно возрастает индекс полидисперсности. Полагают, что низкомолекулярный пик соответствует "мертвым" макромолекулам, появившимся за счет передачи цепи на $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, а высокомолекулярный пик отвечает цепям, рост которых

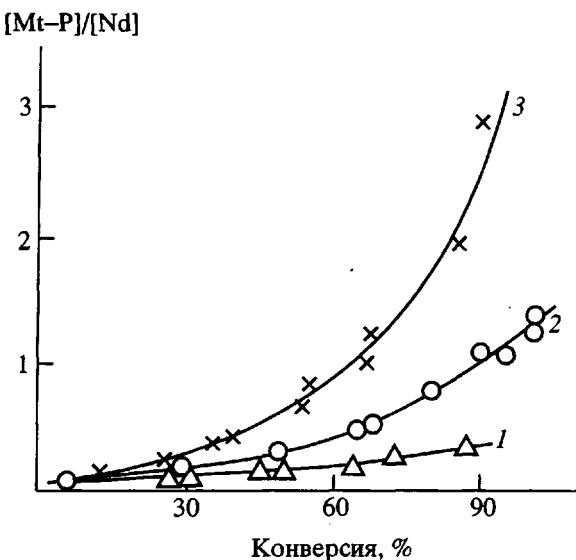


Рис. 4. Зависимость содержания металлополимерных связей ($Mt-P$) в полизопрене от конверсии при полимеризации в изопентане при 20°C на катализаторе $\text{Nd}(\text{нафт})_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\text{-}n\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $n = 10$ (1), 20 (2) и 30 (3) [15].

не был нарушен реакцией передачи [49]. При использовании триэтилалюминия полидиен тоже характеризуется бимодальным ММР [47]. Лантаноидные катализаторы, в состав которых входит триизобутилалюминий, приводят при умеренных температурах полимеризации к образованию полидиенов с унимодальным ММР и коэффициентом полидисперсности на уровне 5 - 8 [9, 39, 49].

По сравнению с AlR_3 диены являются значительно более слабыми агентами передачи цепи (табл. 6). Константа скорости передачи цепи на мономер k_p^M зависит от природы лантаноида [9, 15, 39], органического лиганда L [9], структуры алюминийорганического компонента [47], а также самого диена. Так, при полимеризации бу-

тадиена, изопрена и пиперилена в алифатическом углеводороде при 20°C на неодимовом катализаторе, содержащем триизобутилалюминий, относительные константы передачи цепи на указанные мономеры составляют соответственно 0 [53], 1×10^{-4} [49, 53] и 1×10^{-3} [39]. Передача цепи на бутадиен при полимеризации в гексане отсутствует [53], однако в толуоле она имеет место и при 25°C $k_p^M/k_p = 0.7 \times 10^{-4}$ [9]. Отличительной чертой полимеризации бутадиена в алифатическом углеводороде на неодимовом катализаторе I группы, из которого, очевидно, удален свободный AlR_3 , является увеличение ММ с ростом конверсии и постоянство числа макроцепей [53].

В ароматических углеводородах при прочих равных условиях формируются более низкомолекулярные цис-полидиены, чем в алифатических [11, 16, 39]. Это обусловлено снижением k_p и соответственно более высокими значениями относительных констант k_p^M/k_p , как это видно из приведенных данных. То же скорее всего относится и к передаче цепи на AlR_3 . Алифатический углеводород не является агентом передачи при полимеризации на лантаноидном катализаторе [53]. Возможность переноса цепи на бензол или толуол не подтверждена и не опровергнута экспериментально.

Увеличение температуры полимеризации на системах I и II группы сопровождается значительным снижением ММ полидиенов [9, 11, 17, 20, 47]. Однако на катализаторе с низким остаточным содержанием AlR_3 формируется полизопрен, молекулярно-массовые характеристики которого практически не меняются при увеличении температуры полимеризации с 20 до 50°C , а зависимость среднечисленной степени полимеризации от конверсии (в определенных координатах) представляет собой единую для этих двух температур прямую [50]. Такая зависимость может реализоваться только при неизменности числа центров роста и постоянстве величины относительной константы переноса на мономер. Следовательно, температурные изменения ММ полидиенов обусловлены прежде всего изменением относительной константы передачи на AlR_3 .

В случае диизобутилалюминийгидрида k_p^{Al}/k_p возрастает с 0.16 (20°C) до 0.25 (50°C) при полимеризации изопрена в алифатическом углеводороде [49, 50].

Для оценки ММ образцов по их гидродинамическим показателям и калибровки приборов ГПХ для лантаноидных полидиенов в широком диапазоне ММ (5×10^4 - 3×10^6) получены уравнения Марка-Куна-Хаувинка для различных растворителей [20, 54, 55].

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики полизопрена, полученного в изопентане при 20°C на катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ИПС}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3^*$ при соотношении $\text{Al} : \text{Nd} = 3$ [50]

Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	N , моль цепей/моль Nd
11	620	160	3.9	0.33
29	950	240	4.0	0.58
43	1200	300	4.0	0.68
76	1200	380	3.2	0.95
93	1400	460	3.0	0.96

* ИПС – изопропиловый спирт.

Сополимеризация

Помимо диенов C_4 - C_5 катализитические возможности хлорсодержащих лантаноидных систем I и II группы проверены и на других мономерах. Установлено [4], что полимеры 2-этилбутадиена и 2-изопропилбутадиена почти целиком состоят из *цис*-1,4-звеньев, единственным нарушением регулярности цепей является, как и в случае полизопрена, наличие небольших количеств 3,4-звеньев (3.6 - 3.8%). Содержание 3,4-звеньев находится на таком же уровне и в полимере 2-циклогексилбутадиена [6]. Макроцепи поли-2-алкилбутадиенов (алкил-метил, этил, изопропил) характеризуются строгой регулярностью присоединения *цис*-1,4-звеньев по типу "голова-хвост" [4, 40]. 1,2-Звенья в указанных полидиенах не обнаружены.

Полимеризация триенов происходит с участием сопряженных двойных связей, а изолированные не затрагиваются и сохраняют свою исходную *транс*-конфигурацию [6]. Полимер *транс,транс*-1,3,6-октатриена состоит из сочетания *цис,транс*-1,4-звеньев и *транс,транс*-1,2-звеньев. Основу полимера *транс*-5-метил-1,3,6-гептатриена составляют *цис*-1,4-звенья и *транс*-1,2-звенья, последние преобладают (67%).

Таким образом, хлорсодержащие лантаноидные катализаторы обеспечивают образование полимеров, двойные связи в основной цепи которых имеют преимущественно *цис*-структуру. При переходе от бутадиена к его производным эти катализаторы начинают терять свою высокую стереоспецифичность прежде всего за счет увеличения доли звеньев 1,2(или 3,4)-присоединения.

В присутствии лантаноидных катализитических систем происходит сополимеризация бутадиена с теми соединениями, которые способны к гомополимеризации на этих же катализаторах (табл. 9).

При одновременном наличии в исходной смеси бутадиена и изопрена формируются статистические сополимеры. Об этом свидетельствуют близость к единице произведений констант сополимеризации (табл. 9), наличие одной температуры стеклования у образца и линейное ее увеличение по мере обогащения сополимера изопреном [18, 58], а также результаты релаксационной спектроскопии [56] и ЯМР [58]. Данные о константах сополимеризации и температурах стеклования показывают, что сополимеры бутадиена с пипериленом [57], 2-циклогексилбутадиеном и 5-метил-1,3,6-гептатриеном [6] относятся к категории статистических. Судя по данным о диадных последовательностях [4], *цис*-сополимеры бутадиена с 2-этилбутадиеном и 2-изопропилбутадиеном характеризуются повышенным содержанием микроблоков, что находит отражение и в произведении констант сополимеризации (табл. 9).

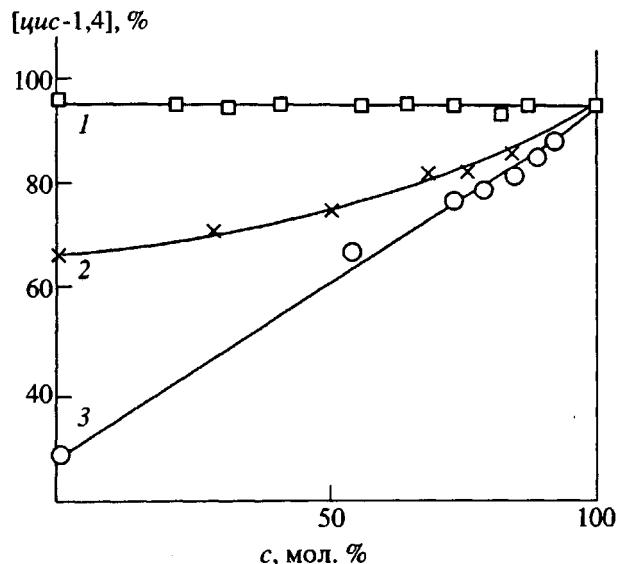


Рис. 5. Зависимость суммарного содержания *цис*-1,4-звеньев от состава сополимеров бутадиена с изопреном (1), пипериленом (2) и 5-метил-1,3,6-гептатриеном (3), полученных на неодимовом катализаторе в толуоле при 25°C [59]. *c* – содержание бутадиена в сополимере.

Одна из основных особенностей сополимеризации диенов на лантаноидных катализаторах состоит в том, что суммарное содержание звеньев *цис*-структуры в сополимерах при варьировании их состава меняется примерно по аддитивной зависимости (рис. 5). Наличие такой аддитивности показывает, что содержание *цис*-1,4-звеньев в соответствующих фрагментах остается на уровне их содержания в гомополимерах и, следовательно, даже при неравенстве относительных активностей для сополимеризации диенов нехарактерно взаимное влияние мономеров на конфигурацию звеньев в цепи. При сополимеризации бутадиена с изопреном на лантаноидных катализаторах формируются макроцепи, которые в широком диапазоне составов почти целиком состоят из звеньев *цис*-1,4-стуктуры. Подобный результат не

Таблица 8. Относительные константы передачи цепи на AlR_3 при полимеризации диенов на неодимовых *цис*-регулирующих катализитических системах (полимеризация бутадиена при 25°C в толуоле, изопрена при 20°C в изопентане)

AlR_3	k_n^{Al}/k_p	
	полибутадиен [47]	полизопрен [49]
$Al(i-C_4H_9)_3$	0.05	0.02
$Al(C_2H_5)_3$	0.09	–
$Al(i-C_4H_9)_2H$	0.24	0.16

Таблица 9. Константы сополимеризации бутадиена M_1 с другими мономерами M_2 на *цис*-регулирующих катализитических системах $NdHal_3 \cdot nL-Al(i-C_4H_9)_3$ при 25°C

M_2	Галоген	Растворитель	r_1	r_2	r_1r_2	Литература
Изопрен	Хлор	Бензин	1	1	1	[3]
	»	»	1*	1*	1*	[3]
	»	Гептан	1	1	1	[56]
	»	Толуол	1.69	0.54	0.9	[56]
<i>Транс</i> -пиперилен	Хлор	Толуол	4.6	0.26	1.2	[57]
	»	Гептан	3.2	0.39	1.2	[57]
	Бром	Толуол	6.1	0.22	1.3	[57]
	»	Гептан	4.8	0.30	1.4	[57]
2-Этилбутадиен	Хлор	Бензин	0.79	2.2	1.7	[4]
2-Изопропилбутадиен	Хлор	Бензин	0.7	2.7	1.9	[4]
2-Циклопропилбутадиен	Хлор	Толуол	0.51	2.18	1.1	[6]
<i>Транс</i> -5-метил-1,3,6-гептатриен	Хлор	Толуол	6.8	0.09	0.6	[6]

* Данные получены на неодимовой каталитической системе II группы.

достигается ни на одной из известных катализитических систем на основе *d*-элементов.

Влияние второго, менее активного сомономера на микроструктуру бутадиеновых фрагментов при использовании лантаноидного катализатора удается проследить, но в условиях крайне резкого различия в относительных активностях мономеров ($r_1 \gg r_2$). Примером является сополимеризация бутадиена с некоторыми непредельными мономерами с кислородсодержащими группами, за комплексованными с алюминийорганическими соединениями [60]. При этом в бутадиеновой части преобладают *цис*-1,4-звенья, однако каждому кислородсодержащему звену (их содержание не более 5%) предшествует в цепи бутадиеновое звено в *транс*-1,4-форме.

Одним из подтверждений "живой" полимеризации на *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторах является блок-сополимеризация бутадиена с изопреном при поочередной подаче этих мономеров [53].

Таким образом, катализаторы на основе некоторых соединений лантаноидов дают возможность получения *цис*-сополимеров сопряженных диенов $C_4 - C_5$ как статистических, так и блочных. Такая возможность определяется прежде всего универсальной *цис*-стереоспецифичностью этих катализаторов при гомополимеризации. К тому же отсутствие, либо крайне слабое проявление взаимного влияния сомономеров на микроструктуру обеспечивает сохранение *цис*-1,4-структур звеньев и при статистической сополимеризации диенов. Лантаноидные катализаторы позволяют также вводить в цепь *цис*-полидиена методом сополимеризации звенья с полярными функцио-

нальными группами. Все это открывает перспективы получения эластомеров с ценным комплексом свойств.

*Структура активных центров и механизм *цис*-стереорегулирования при полимеризации диенов*

По основным характеристикам процесс полимеризации диенов под действием лантаноидных катализитических систем принципиально не отличается от полимеризации под действием ионно-координационных катализаторов на основе *d*-металлов. Об этом свидетельствуют анионно-координационный характер полимеризации [15], первый порядок реакции по мономеру и катализатору (независимо от состава катализатора и природы углеводородного растворителя; исключение составляет работа [15]) для большинства изученных катализитических систем при температурах порядка 20 - 25°C [15, 18, 23, 25, 38], эффективная энергия активации процесса полимеризации диенов на уровне 33.5 кДж/моль [17, 38]. Концентрация активных центров несколько выше, чем у традиционных катализаторов Циглера-Натта, их содержание для неодимовых систем I группы колеблется от 6 - 10% [9, 38, 39, 47] до 15 - 20% [49, 50, 53].

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 σ -связи металл-углерод. Делокализованное π -аллильное

Таблица 10. Константы скорости роста цепи k_p и микроструктура полимера при полимеризации бутадиена под действием “осадочного” катализатора с добавками AlR'_3

(Исходная система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ}$ –бутадиен– AlR_3 ; концентрации $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ} = 1 \times 10^{-3}$, $\text{AlR}'_3 = 1.5 \times 10^{-2}$ и бутадиена = 1.5 моль/л; толуол; 25°C [74])

Исходный AlR_3	Добавочный AlR'_3	k_p , л/(моль мин)	Содержание звеньев, %		
			1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	210	94.5	4.8	0.7
	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	45	93.5	4.8	1.7
$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	200	94.3	4.9	0.8
	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	50	93.5	5.0	1.5
Исходная гетерогенная катализитическая система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$		220	94.3	5.1	0.6
Исходная гетерогенная катализитическая система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$		50	93.4	4.8	1.8

строение концевого звена в случае неодимовых катализаторов зафиксировано спектральными методами в ряде работ российских [5, 23, 25] и зарубежных [61 - 63] исследователей. В соответствии с этим 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. Одним из доказательств существования такого изомеризационного равновесия является уменьшение содержания *цис*-1,4-звеньев в полидиенах за счет возрастания доли *транс*-1,4-звеньев при понижении концентрации мономера [7, 25, 48, 64 - 67]. Детальная информация о структуре начального, концевого и средних звеньев цепей полидиенов, а соответственно и о механизме их формирования, была получена из исследований строения полимеров с применением ядерной магнитной резонансной спектроскопии, однако таких работ немного (например, работа [68]).

Важнейшим вопросом механизма действия лантаноидных катализитических систем является вопрос о природе связи, по которой происходит рост полимерной цепи. Как и в случае традиционных катализаторов Циглера–Натта, для лантаноидных систем свойственно наличие мостиковых (хлорных, алкильных или гидридных) связей между атомами металлов [69 - 72]. В связи с этим обычно предполагают, что присоединение молекул к растущей полимерной цепи происходит либо по σ -связи металл–углерод (монометаллическая модель центра), либо по мостиковой (биметаллическая модель центра).

С последним предположением тесно смыкается вопрос о том, входит в состав активного центра алюминийорганический фрагмент или нет. Так как прямые экспериментальные исследования строения центров затруднены, были предприняты попытки оценить особенности строения активных центров по их кинетическим проявлениям [73 - 76]. Была изучена реакционная способность активных центров и динамика ее изменения при различных способах введения AlR_3 при полимеризации бутадиена под действием катализитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ} - \text{AlR}_3$ [73, 74]. Использован “осадочный” катализатор (несколько раз промытый очищенным толуолом осадок катализитической системы). Найдено, что реакционная способность (k_p) и стереоспецифичность действия активных центров в системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ} - \text{AlR}_3$ изменяются после добавления AlR'_3 другого строения. Их реакционная способность сравнивается с реакционной способностью центров, изначально подготовленных в присутствии того алюминийорганического соединения, которое добавляется в “осадочный” катализатор (табл. 10). Этот результат (в сочетании с данными о зависимости микроструктуры полидиенов, асимметричности действия активных центров и констант сополимеризации от структуры AlR_3 в составе катализаторов [13, 15, 47]) позволяет предположить, что лантаноидные активные центры включают в свой состав алюминийорганическое соединение и что в катализитической системе протекает обменная реакция, приводящая к замене исходного алюминийорганического фрагмента (лиганда) центра на новый.

Предположение о биметаллической мостичной структуре активных центров в лантаноидных катализитических системах высказывалось во многих работах (например, [17, 69 - 72]). Тем не менее

нельзя исключать, что активные центры включают в себя оба типа (π -аллильная и σ -мостиковая) связей, заметно отличающихся по своей реакционной способности. С целью анализа этого вопроса была изучена полимеризация бутадиена под действием катализитических систем $\text{LnCl}_3 \cdot 3L\text{-AlR}_3$ (где $R - i\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Tb}$; $L - \text{ТГФ}$), приготовленных в присутствии небольшого количества бутадиена и пиперилена [75, 76]. Было обнаружено, что начальная реакционная способность активных центров в $\text{LnCl}_3 \cdot 3L\text{-бутадиен-AlR}_3$ (система 1) и $\text{LnCl}_3 \cdot 3L\text{-пиперилен-AlR}_3$ (система 2) при полимеризации бутадиена различна. Если же перед полимеризацией добавить небольшое количество бутадиена ($[\text{диен}] : [\text{Nd}] = 10$) в систему 2 и такое же количество пиперилена в систему 1 и выждать определенное время, то по мере увеличения времени выдержки эти системы как бы "забывают", в присутствии каких диенов они были первоначально сформированы, и происходит полное инвертирование реакционной способности их активных центров [75, 76]. Это может быть обусловлено биметаллическим строением центров, имеющих две связи металл-углерод, по которым может протекать реакция внедрения мономера в цепь: $\text{Ln}-\text{C}$ (π -аллильная) и $\text{Ln}-\text{C}-\text{Al}$ (σ -мостиковая), и которые значительно отличаются по своей реакционной способности [75, 76]. Наблюдаемое экспериментально изменение реакционной способности активных центров от продолжительности выдержки катализитических систем может быть обусловлено либо медленным ростом полимерной цепи непосредственно по наименее реакционноспособной связи, либо существованием равновесной реакции (миграции алюминийорганического фрагмента в активном центре), которая переводит концевое звено, связанное с Ln мостиковой связью ($\text{Ln}-\text{Al}-\text{C}$), в π -аллильную связь, и наоборот.

Следует также отметить, что некоторые индивидуальные металлоорганические (или гидридные) соединения типа RLnCl_2 даже при отсутствии алюминийорганического компонента приводят к образованию цис-полидиенов, хотя существенно уступают системам $\text{LnCl}_3 \cdot nL\text{-AlR}_3$ по активности [27, 35]. На комплексах подобных соединений с ТГФ полимеризация диенов не происходит, однако при добавлении $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ к $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNdCl}_2 \cdot \text{TГФ}$ ($\text{Al} : \text{Nd} = 3 : 5$) приводит к переходу молекул ТГФ от неодима в координационную сферу алюминия [23, 25]. При взаимодействии $\text{LnHal}_3 \cdot nL$ с AlR_3 реакция алкилирования лантаноида скорее всего предшествует перекоординации лиганда L на AlR_3 , поскольку в противном случае алкилирование затруднено. Судя по данным кинетической флуоресцентной спектроскопии, начальной стадией этого взаимодействия является образование координационного соединения между исходными компонентами [77]. Интересно, что независимо от наличия или отсутствия AlR_3 соединения типа R_2LnCl не проявляют каталитической активности [21, 23, 25].

По всей видимости активные центры в лантаноидном катализаторе различаются по своей реакционной способности (по эффективным константам скорости реакции роста). Такой вывод сделан на основании данных о широком ММР "лантаноидных" полидиенов [47, 49], причем коэффициент полидисперсности сохраняется на уровне трех даже при отсутствии обрыва и передачи цепи [53].

В работах [74, 78 - 82] проведены квантово-химические исследования электронного и геометрического строения моделей активных центров. Были рассмотрены соединения $\text{C}_4\text{H}_7\text{LnCl}_2$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_2$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{TГФ}$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{LnCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). Найдено, что анти-структуры модельных центров менее выгодны (по величине полной электронной энергии), чем син-структуры. Величина отрицательного заряда на C_{α} -атомах центров выше, чем на C_{γ} -атомах, а σ -структуры центров уступают по величине полной энергии π -структур. При этом электронная заселенность связи $\text{Ln}-\text{C}_{\alpha}$ (по которой в основном происходит рост полимерной цепи) весьма слабо зависит от изомерной формы центров. Это позволяет предположить, что по реакционной способности изомерные формы активных центров отличаются незначительно. В ряду лантаноидов электронное строение центров меняется весьма слабо.

Расчеты комплексов $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{LnCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ с C_4H_6 , проведенные с частичной вариацией строения центров, показали, что для всех лантаноидов энергетически выгодными являются комплексы, включающие цисоидные конформеры диенов [74]. Их преимущество, оцениваемое по разнице между энергиями комплексообразования, перед комплексами с трансоидными конформерами изменяется в ряду лантаноидов от 4 до 7 кДж/моль. Это означает, что энергия комплексообразования для цисоидных конформеров на 19 - 23 кДж/моль выше, чем для трансоидных. Структуры π -комплексов, в которых диен координируется по связи $\text{Ln}-\text{C}_{\alpha}$ или по связи $\text{Ln}-\text{C}_{\gamma}$, не являются стабильными, о чем свидетельствует отсутствие минимума полной энергии при квантово-химических расчетах комплексов.

Результаты квантово-химических исследований подтверждают принципиальную возможность протекания реакции анти-син-изомеризации активных центров. Роль и значимость реакции анти-син-изомеризации в механизме формирования микроструктуры полидиенов проанализированы в работах [83 - 86] на примере

полимеризации бутадиена под действием $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$. Была рассмотрена кинетическая схема реакции роста, учитывающая, кроме стадий координации, внедрения и изомеризации центров, стадию изомеризации закомплексованных мономером активных центров. На основе ее количественного анализа установлено, что при полимеризации бутадиена реализуется механизм кинетического *анти*-стереоконтроля и природа растворителя наиболее значительно влияет на стадию координации (соответствующая константа скорости в толуоле в ~3 раза меньше, чем в гептане) и стадию изомеризации (константа скорости изомеризации изменяется в 3.6 раза при переходе от толуола к гептану). Этот эффект, возможно, связан с тем, что в толуоле незакомплексованные мономером центры образуют комплексы (типа ареновых) с молекулами растворителя. Наличие в координационной сфере Nd молекул растворителя затрудняет координацию мономера и способствует активации π - σ -переходов (т.е. росту скорости *анти*-*син*-изомеризации, которая происходит через σ -форму центров), что находит свое отражение в увеличении значения константы изомеризации. При переходе к закомплексованному мономером центрам константа изомеризации еще более возрастает, показывая, что мономер сильнее активирует π - σ -переходы по сравнению с молекулой растворителя. Так, в гептане константа изомеризации закомплексованных мономером центров в 30 раз выше, чем константа изомеризации свободных активных центров.

Возможность протекания реакции внедрения только в комплексе σ -типа (т.е. только по σ -связи металл-углерод) является важным моментом и обуславливает необходимость учета кинетически определяемого времени жизни σ -структуры центра t , допускающей внедрение мономера, в сравнении с характерным временем протекания элементарного акта реакции внедрения τ_1 . Роль π - σ -перегруппировки в механизме стереорегулирования изучена в работах [87, 88].

Найдено, что если концевое звено растущей полимерной цепи стабилизировано в виде π -аллильной структуры (так, что время его нахождения в σ -структуре намного меньше характерного времени протекания элементарного акта реакции внедрения), то только цисоидный конформер молекулы бутадиена может "перевести" концевое звено из π - в σ -структуру и затем (удерживая центр в σ -состоянии) внедриться по σ -связи металл-углерод. Этот результат не зависит от геометрического строения центра в целом (октаэдрическое, тетраэдрическое и т.п.) и связан только с наличием стабильного долгоживущего π -аллильного концевого звена. Предположено [74, 88], что именно последний фактор обуславливает получение в ряде случаев полидиенов с исключительно

высоким содержанием *цис*-звеньев. Другими причинами являются энергетическая предпочтительность цисоидных конформеров при взаимодействии с центром и большая локализация электронной плотности на связи C_α -металл в энергетически выгодных делокализованных π -аллильных структурах центров.

Таким образом, на основании полученных данных можно полагать, что 1,4-*цис*-стереоспецифичность действия лантаноидных активных центров может быть связана с действием ряда факторов. Более высокая энергия комплексообразования цисоидных конформеров при взаимодействии диенов с активными центрами и стабилизация концевых звеньев в составе центров в π -аллильной структуре (так, что время жизни в σ -состоянии намного меньше времени протекания элементарного акта реакции внедрения) способствуют вступлению в реакцию внедрения преимущественно цисоидных конформеров диенов. Большая локализация электронной плотности на связях $\text{Ln}-\text{C}_\alpha$ и C_2-C_3 по сравнению со связями $\text{Ln}-\text{C}_\gamma$ и C_1-C_2 влечет преимущественное образование 1,4-звеньев. Энергетическая предпочтительность σ -структур центров со связью $\text{Ln}-\text{C}_\alpha$ по сравнению со структурами центров, где реализуется σ -связь $\text{Ln}-\text{C}_\gamma$, также обусловливает формирование 1,4-звеньев. Возникновение 1,4-*транс*-звеньев в *цис*-регулирующих системах возможно за счет реакций *анти*-*син*-изомеризации.

Свойства каучуков и их вулканизатов

Упорядоченная молекулярная структура, широкое MMP, регулируемая MM определяют комплекс свойств лантаноидных каучуков и их вулканизатов. Эти каучуки являются практически безгелевыми [9, 20, 89, 90]. В качестве аналога "легкого микрогеля" в полизопрене выступают макромолекулы с M_w порядка $(5 - 15) \times 10^6$, они имеют структуру звезды с центральным ядром (частица катализатора) и шестью - восемью длинными макроцепными лучами [91]. Наличие истинного длинноцепного разветвления нехарактерно для полидиенов, формирующихся при умеренных температурах [20, 92]. Однако при температурах полимеризации 60 - 80°C зависимость между $\lg[\eta]$ и $\lg S_0$ фракций отклоняется от линейной, что расценивается как свидетельство появления длинноцепной разветвленности в полибутадиене [92].

Отсутствие в лантаноидных каучуках примесей металлов переменной валентности (исключение составляет церий) обеспечивает их повышенную стабильность при длительном хранении и в условиях термомеханического воздействия [93, 94].

Таблица 11. Температуры переходов каучуков СКД и СКДИ [58]

Каучук	Цис-1,4-звенья, %	Содержание изопрена, %	T_c , °C	T_{kp} , °C	T_{pl} , °C
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
СКДИ	98*	5	-103	-73	-5
СКДИ	98*	6	-102	-70	-7
СКДИ	98*	10	-102	-62	-15

* Содержание цис-1,4-звеньев в бутадиеновой части сополимера.

Наиболее наглядно особенности свойств лантоидных полидиенов проявляются при сравнении с каучуками других марок.

Как видно из данных дифференциально-термического анализа (табл. 11), в изученном ряду полибутадиенов лантоидный образец (СКД-6) характеризуется наибольшим температурным интервалом кристаллического состояния, имеет самую высокую температуру плавления. Особо чувствительны к изменению структуры этих каучуков параметры кинетики их кристаллизации в изотермических условиях. В ряду от СКД до СКД-6 последний благодаря своей высокой стереорегулярности проявляет наибольшую скорость кристаллизации и характеризуется наименьшим полупериодом кристаллизации (при -10°C $\tau_{0.5}$ составляет 13 мин) [58].

Введение в цепь цис-1,4-полибутадиена статистически распределенных изопреновых звеньев приводит к подавлению его кристаллизации как в неориентированном [58], так и в ориентированном состоянии [95]. По мере увеличения содержания изопрена в цис-сополимерах бутадиена с изопреном (СКДИ), полученных на лантоидных катализаторах, температура их кристаллизации возрастает, а температура плавления снижается (табл. 11). Аналогичная закономерность установлена и для соответствующих вулканизатов, заクリсталлизованных в ориентированном состоянии [95]. С ростом содержания изопрена скорость кристаллизации образцов СКДИ понижается; по параметрам кристаллизации при -30 и -51°C уровень серийного бутадиенового каучука СКД достигается для сополимера, содержащего 13% изопрена [58]. Дальнейшее увеличение доли изопреновых звеньев позволяет в широком диапазоне варьировать морозостойкие свойства. Так, для каучука СКДИ-24 скорость кристаллизации близка к нулю [96], а при приближении состава сополимера к эквимолярному эффекты кристал-

лизации исчезают [97]. В изопренбутадиеновых блок-сополимерах также происходит подавление кристаллизации полибутадиеновой части; с этим согласуются и данные о коэффициентах морозостойкости их стандартных ненаполненных вулканизатов [98].

Исследование кристаллизации СКД-6 и СКДИ методами ДСК и рентгеноструктурного анализа показало [99], что на термограмме полимера наблюдается лишь один эндотермический пик, обусловленный плавлением "основной" кристаллической фазы. У сополимеров происходит снижение температуры появления основного пика и его расширение, кроме того возникает второй, низкотемпературный пик, отвечающий плавлению "дефектной" кристаллической фазы. С повышением содержания изопрена в СКДИ объем "дефектной" фазы возрастает и она становится основной для сополимера, содержащего 20% изопрена.

Таким образом, введение в цепь цис-полибутадиена изопреновых звеньев приводит к повышению дефектности кристаллической фазы, снижению скорости и степени кристаллизации, понижению температуры основного перехода, а также к появлению перехода при более низкой температуре, не связанного с образованием новой кристаллической решетки цис-1,4-полибутадиена.

При кристаллизации каучуков СКД-6 и СКДИ в ориентированном состоянии (растяжение до 700 - 1000%) образуются в основном структуры, состоящие из сложенных цепей, однако условия для четкого выявления структур из развернутых цепей, возможно, по ряду причин не удалось реализовать. Во всяком случае, данные о температурной зависимости прочностных показателей вулканизатов сополимеров СКДИ различного состава позволили выявить тенденцию к усилению эффекта ориентационной кристаллизации, который проявляется в максимальной степени при содержании изопреновых звеньев ~13%, и сделать предположение о наличии структур, состоящих из развернутых цепей статистических сополимеров [95]. Образование развернутых цепей при ориентационной кристаллизации предполагается и у блок-сополимера, обогащенного бутадиеном [98].

Повышенная кристаллизуемость приводит к улучшению прочностных свойств как сырого каучука, так и его вулканизатов. С увеличением содержания цис-1,4-звеньев в полибутадиенах (образцы получены на титановом, никелевом, кобальтовом и лантоидном катализаторах) и соответственно усилением ориентационно-кристаллизационных процессов наблюдается тенденция к возрастанию сопротивления разрыву и раздирю резин. Однако при этом ухудшается

морозостойкость вулканизатов. Введение в цепь звеньев изопрена (свыше 13 мас. %) обеспечивает получение резин с более высокими и устойчивыми характеристиками морозостойкости, чем другие бутадиеновые каучуки [89]. Помимо этого улучшаются усталостные свойства вулканизатов и сопротивление росту трещин [89, 97]. На свойствах реальных вулканизатов благоприятным образом должна отразиться лучшая технологическая совместимость и совулканизуемость таких сополимеров с другими каучуками и прежде всего с полизопреном.

Комплекс улучшенных свойств резин на основе лантоидного СКДИ делает этот каучук весьма перспективным для применения в шинной промышленности вместо серийного каучука СКД [97, 100 - 102]. Он также может оказаться полезным для новых разработок резино-технических изделий, искусственных кож, кабелей с длительной работоспособностью при низких (до -70°C) температурах [96, 103].

Особенности полизопрена СКИ-5, формируемого на лантоидных катализаторах, наиболее четко прослеживаются при сопоставлении его с НК и с серийным полизопреном СКИ-3.

Катализаторы, включающие легкие лантоиды, дают цис-полизопрен, который близок по своей кристаллизуемости к СКИ-3 [58, 104]. Однако стерео- и региорегулярный полизопрен (99.5% цис-1,4-звеньев), полученный на катализаторах иттриевой подгруппы, по скорости кристаллизации уже приближается к НК [104]. При исследовании термодинамики плавления кристаллических фаз НК, СКИ-5 и СКИ-3 установлено проявление кристаллического топоморфизма [104, 105]. Структуры, состоящие из сложенных цепей, имеют более низкую температуру плавления и возникают в условиях малых степеней растяжения λ . Структуры с развернутыми цепями проявляются только при достижении определенной критической степени растяжения, которая при -26°C составляет около 150, 200 и 400% для НК, СКИ-5, СКИ-3 соответственно. При одинаковых λ и в неориентированном состоянии значения параметра развернутости макромолекул β НК и СКИ-5 близки и выше, чем у СКИ-3. Несмотря на то, что кристаллы, состоящие из развернутых цепей в НК и синтетических полизопренах возникают при одинаковых β , термодинамически они не адекватны. Так, их температура плавления составляет 10, 8 и 3°C для НК, СКИ-5, СКИ-3 соответственно. Таким образом, по кинетическим и термодинамическим параметрам кристаллизации высокостереорегулярный полизопрен, полученный на лантоидном катализаторе, в наибольшей степени приближается к НК.

Когезионная прочность составляет 23.3 и 13.1 кН/м для НК и СКИ-5 соответственно [106].

Хотя лантоидный полизопрен и близок по структурным параметрам и способности к ориентационной кристаллизации к НК, он уступает НК по когезионной прочности ввиду отсутствия функциональных полярных групп.

При рассмотрении основных вязкоэластических характеристик цис-1,4-полизопренов, полученных на лантоидном и титановом катализаторах, обнаруживается стабильное различие между ними [90, 91, 93, 107]. В основе этого – разная молекулярная структура этих каучуков.

На пластоэластические характеристики СКИ-3 доминирующее влияние оказывает строение частиц микрогеля, тогда как изменение параметров ММР золь-фракции практически не влияет на эти показатели [90, 91, 108]. В противоположность этому для СКИ-5 характерна четко выраженная зависимость этих характеристик от ММ, не искаженная влиянием гель-фракции [90, 91]. Благодаря "молекулярному" механизму эластичности и своей однородности лантоидные цис-полидиены могут служить хорошим экспериментальным объектом для проверки теоретических представлений о взаимосвязи вязкоэластического поведения эластомеров с ММ и строением цепи.

Физическая сетка зацеплений, создаваемая высокомолекулярными цепями СКИ-5, более податлива, чем каркас, образуемый полиядерными частицами "тяжелого" микрогеля в СКИ-3. В результате при одинаковой пластичности вязкость по Муни и эластическое восстановление у лантоидного полизопрена меньше, чем у серийного каучука СКИ-3 [90, 91]. Первый из них отличается более высокой долей пластической деформации в общей деформации полимера.

Благодаря своим вязкоэластическим особенностям лантоидный полизопрен должен лучше перерабатываться. Установлено его преимущество перед СКИ-3 по ряду технологических параметров [90, 93, 109]. Каучук СКИ-5 может перерабатываться на валковом оборудовании подобно пластикату НК, поскольку не обнаруживает при $75 \pm 5^{\circ}\text{C}$ склонности к перепластикации [94, 106].

Резиновые смеси, содержащие лантоидный каучук, вулканизуются быстрее по сравнению с СКИ-3, в них образуется более густая вулканическая сетка [107]. Сопоставление НК и синтетических полизопренов по деформационно-прочностным свойствам стандартных ненаполненных резин показывает, что при близких пластоэластических характеристиках исходных резиновых смесей напряжение при удлинении 300% и сопротивление раздирю у вулканизатов СКИ-5 выше, чем у аналогичных вулканизатов на основе СКИ-3. Кроме того, первые из них превосходят вулканизаты НК по усталостной выносливости

при знакопеременном изгибе и стойкости к разрастанию трещин [104].

Санитарно-токсикологические показатели позволяют использовать этот синтетический каучук для изготовления изделий "пищевого" и медицинского назначения (вариант СКИ-5ПМ, разрешенный органами здравоохранения к применению). По сравнению с СКИ-3 в нем содержится меньше некаучуковых компонентов, прежде всего летучих веществ и металлов [94, 106]. УФ-спектр водных вытяжек светлого лантаноидного полизопрена свидетельствует о его высокой химической чистоте, причем по этому интегральному показателю СКИ-5 превосходит НК "Smoked sheet" [106]. Вулканизаты обоих каучуков обладают высокой устойчивостью к действию биологически активной среды [110]. При получении изделий указанного выше назначения могут оказаться полезными термопластичные резины на основе комбинации СКИ-5ПМ с ПЭНД [111].

Высокомолекулярный лантаноидный полизопрен может также служить полноценной заменой НК в kleях, обеспечивая их высокие конфекционные и прочностные свойства [112].

Снижение содержания летучих олигомеров и исключение метанола на стадии дезактивации лантаноидного катализатора должно способствовать улучшению экологической обстановки на заводах СК. Эти условия выполняются при производстве каучука СКИ-5 [113]. То же относится и к цис-сополимерам СКДИ [100, 114].

Таким образом, достигнутые результаты свидетельствуют о практической возможности усовершенствования синтетического полизопрена и способа его производства за счет использования лантаноидного катализатора. Разработана технология и осуществлена опытно-промышленная проверка процесса получения цис-1,4-полизопрена нового типа СКИ-5, выпущены опытно-промышленные партии этого каучука, нашедшего применение в изделиях разнообразного ассортимента [100, 113].

Как итог можно констатировать, что по ряду параметров, характеризующих процесс полимеризации диенов, лантаноидные катализитические системы принципиально не отличаются от классических катализаторов Циглера-Натта на основе *d*-элементов. Однако у новой группы катализаторов проявляются и некоторые достаточно своеобразные формы поведения. Наиболее отличительной их особенностью является высокая цис-стереоспецифичность при гомо- и сополимеризации бутадиена и изопрена, которая лишь слабо меняется при варьировании состава галогенсодержащих катализаторов и условий процесса, последний к тому же отличается высокой региоселективностью. Катализаторы на основе ланта-

ноидов характеризуются проявлением поликентровости, что, по-видимому, обусловлено богатыми координационными возможностями *f*-элементов. Сочетание поликентровости и высокой стереоспецифичности является достаточно удивительной особенностью этих катализаторов, в основе которой слабое проявление либо отсутствие анти-син-изомеризации активных центров при полимеризации бутадиена и изопрена в условиях умеренных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цыганкова Г.В., Смирнова Н.Н., Капачинская О.Г. // Высокочистые вещества. 1993. № 1. С. 40.
- Муринов Ю.И., Монаков Ю.Б., Шамаева З.Г., Марина Н.Г., Колесницын В.С., Никитин Ю.Е., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2790.
- Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С., Чурляева Л.А., Шибаева А.Н., Скуратов К.Д., Лобач М.И., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 887.
- Скуратов К.Д., Лобач М.И., Хачатуров А.С., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 1406.
- Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
- Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1203.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Толстиков Г.А. // Chemia Stosowana. 1988. V. 32. № 3/4. S. 547.
- Monakov Yu.B., Marina N.G., Khairullina R.M., Kozlova O.I., Tolstikov G.A. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 142. № 1. P. 161.
- Kozlov V.G., Marina N.G., Savel'eva I.G., Monakov Yu.B., Murinov Yu.I., Tolstikov G.A. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 154. № 2. P. 239.
- Аксенов В.И., Мурачев В.Б., Зиборова В.П., Аносов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 431.
- Monakov Yu.B., Marina N.G., Tolstikov G.A. // Polymer. 1989. V. 34. № 6/7. P. 263.
- Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Козлова О.И., Дувакина Н.В., Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 463.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Козлова О.И., Канзафаров Ф.Я., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 405.
- Lobach M.I., Poletayeva I.A., Khatchaturov A.S., Druz N.N., Kormer V.A. // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1196.
- Бубнова С.В., Твердов А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
- Рафиков С.Р., Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Валитова И.Ф., Муринов Ю.И., Толстиков Г.А., Никитин Ю.Е. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.

17. Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Берг А.А., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1125.
18. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 617.
19. 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.
20. Берг А.А., Монаков Ю.Б., Будтов В.П., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 295.
21. Маркевич И.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.
22. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
23. Авдеева 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.
24. 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.
25. Авдеева О.Г., Шараев О.К., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.
26. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I., Markevich I.N., Soboleva T.V., Chernenko G.M., Sharaev O.K., Yakovlev V.A. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. № 1. P. 71.
27. Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.
28. Гузман И.Ш., Чигир Н.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 860.
29. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I., Guzman I.Sh., Vollerstein E.L., Chigir N.N., Bondarenko G.N., Sharaev O.K., Yakovlev V.A. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 201. № 1. P. 249.
30. Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 375.
31. Воллерштейн Е.Л., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 2. С. 365.
32. Никитин А.Б., Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 393.
33. Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Борисов Г.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.
34. Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Борисов Г.К., Ямпольский Ю.П., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 143.
35. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 657.
36. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Микая А.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1129.
37. Долгоплоск Б.А., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Гольштейн С.Б., Черненко Г.М., Цихоцкая Е.В., Бондаренко Г.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 1. С. 58.
38. 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.
39. Рафиков С.Р., Козлов В.Г., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Будтов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 871.
40. Кормер В.А., Васильев В.А., Бубнова С.В., Долинская Э.Р. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 5.
41. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
42. Lugli G., Mazzei A., Poggio S. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 7. S. 2021.
43. 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.
44. Черненко Г.М., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 637.
45. Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
46. Марина Н.Г., Гаделева Х.К., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 641.
47. 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.
48. 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.
49. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Бубнова С.В., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2301.
50. Бубнова С.В., Пискарева Е.П., Васильев В.К., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 18.
51. Завадовская Э.Н., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 54.
52. Skuratov K.D., Lobach M.I., Shibaeva A.N., Churlyanova L.A., Erokhina T.V., Osetrova L.V., Kormer V.A. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5197.
53. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 645.
54. Козлов В.Г., Григорьева В.П., Берг А.А., Монаков Ю.Б., Будтов В.П., Рафиков С.Р. // Пром-сть синт. каучука. 1983. № 1. С. 9.
55. Берг А.А., Лукманова Р.З., Безгина А.С., Монаков Ю.Б. // Каучук и резина. 1978. № 8. С. 21.
56. Murinov Yu.I., Monakov Yu.B. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 140. № 1/2. P. 25.

57. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1414.
58. 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.
59. Дувакина Н.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 227.
60. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 3. С 635.
61. Hsieh H.L., Yeh G.H.C. // Industr. and Engng Chem. Product. and Development. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
62. Zhang X., Pei F., Li X., Jin Y., Ding J., Shang S. // Acta polymerica sinica. 1990. V. 8. № 4. P. 391.
63. Jin Y., Zhang X., Pei F., Wu Y. // Chinese journal of polymer science. 1990. V. 8. № 2. P. 121.
64. Wei J., Liao Y., Hu Z. // Gaofenzi Tongxun. 1983. № 5. P. 342.
65. Jin Y.T., Sun Y.F., Liu X., Li X.W., Ouyang J. // Fenzi Kexue Yu. Huaxue Yanjiu. 1984. V. 4. № 2. P. 247.
66. Zhao X., Tian F. // Kexue Tongbao. 1982. V. 27. № 12. P. 731.
67. Zhao X., Wang F. // Kexue Tongbao. 1983. V. 28. № 6. P. 776.
68. Skuratov K.D., Lobach M.I., Shibaeva A.N., Churlaeva L.A., Erochina T.V., Osetrova L.V., Kormer V.A. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5202.
69. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // Gaofenzi Tongxum. 1984. № 5. P. 358.
70. Jin Y., Li X., Sun Y., Ouyang J. // Kexue Tongbao. 1985. V. 30. № 8. P. 1047.
71. Shan C., Lin Y., Ouyang J., Fan Y., Yang G. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 629.
72. Throckmorton M.C. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
73. Monakov Yu.B., Marina N.G., Sabirov Z.M. // Proc. 7 Intern. Mikrosymp. "Fortschritte auf dem Gebiet der ionischen Polymersation". Berlin: Zentralinstitut für organische chemie Bereich makromolekulare Verbindungen, 1990. Р. 11.
74. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М., Савельева И.Г., Козлова О.И., Дувакина Н.В., Жибер Л.Г. // Докл. РАН. 1992. Т. 327. № 4-6. С. 524.
75. Monakov Yu.B., Sabirov Z.M., Minchenkova N.Kh. // Mendeleev Commun. 1993. № 3. Р. 85.
76. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 83.
77. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Монаков Ю.Б., Вахрушева Н.А., Афоничев Д.Д., Казаков В.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 4. С. 919.
78. Сабиров З.М., Монаков Ю.Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 143.
79. Sabirov Z.M., Monakov Yu.B., Tolstikov G.A. // J. Mol. Cat. 1989. V. 56. № 1/3. P. 194.
80. Sabirov Z.M., Monakov Yu. B. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 169. № 2. P. 221.
81. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 31. № 11. С. 803.
82. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Казанцева И.И., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Теорет. и эксперим. химия. 1991. Т. 27. № 6. С. 741.
83. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 1. С. 158.
84. Sabirov Z.M., Minchenkova N.Kh., Monakov Yu.B. // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 160. № 1. P. 99.
85. Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Вахрушева Н.А., Монаков Ю.Б. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 1. С. 147.
86. Monakov Yu.B., Sabirov Z.M., Minchenkova N.Kh., Urazbaev V.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 2419.
87. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 3.
88. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 1. С. 50.
89. Подалинский А.В., Федоров Ю.Н., Лобач М.И., Ковалев Н.Ф., Осипчук Е.О., Корнер В.А. // Пром-сть синт. каучука. 1987. № 7. С. 7.
90. Пискарева Е.П., Ковалев Н.Ф., Гречановский В.А., Корнер В.А. // Каучук и резина. 1986. № 3. С. 11.
91. Пискарева Е.П., Гречановский В.А. // Каучук и резина. 1991. № 1. С. 16.
92. Козлов В.Г., Сигаева Н.Н., Монаков Ю.Б., Володина В.П., Савельева И.Г., Корогодова Н.А., Филатова Э.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2438.
93. Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Корнер В.А. // Каучук и резина. 1989. № 4. С. 12.
94. Корнев В.А., Макеева А.Р., Морозов Ю.Л., Гурьев Е.С. // Каучук и резина. 1986. № 4. С. 12.
95. Петрова Г.П., Васильева М.А., Курлянд С.К., Лобач М.И., Чурляева Л.А., Корнер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2186.
96. Федоров Ю.Н., Подалинский А.В., Юрчук Т.Е., Лобач М.И., Корнер В.А. // Производство и использование эластомеров. 1991. № 1. С. 6.
97. Куперман Ф.Е., Масагутова Л.В. // Каучук и резина. 1990. № 9. С. 7.
98. Бодрова В.С., Петрова Г.П., Васильева М.А. // Каучук и резина. 1992. № 2. С. 24.
99. Петрова Г.П., Васильева М.А., Гармашова Г.Д., Журавлева И.П. // Каучук и резина. 1989. № 3. С. 8.
100. Корнер В.А., Высоцкий З.З. // Каучук и резина. 1991. № 1. С. 3.
101. Штанько Л.Ф., Ляпунова В.Д., Богуславская К.В., Снегур С.А., Набережных Е.В., Данович Л.Е. // Производство и использование эластомеров. 1991. № 3. С. 15.
102. Власов Г.Я., Зеленова В.Н., Дорожкин В.П., Ключников Н.В. // Каучук и резина. 1993. № 1. С. 6.
103. Вострякова Н.В., Попова В.В., Донцов А.А. // Всесоюз. науч.-техн. конф. "Качество и ресурсосберегающие технологии в резиновой промышленности". Ярославль, 1991. С. 142.

104. Кормер В.А., Курлянд С.К., Ковалев Н.Ф., Твердов А.И. // Каучук и резина. 1987. № 6. С. 11.
105. 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.
106. Макаренко И.И., Евстратов В.Ф., Кормер В.А. // Химия и технология переработки эластомеров. Л., 1989. С. 81.
107. Камаева О.А., Пискарева Е.П., Гречановский В.А., Курлянд С.К. // Каучук и резина. 1989. № 12. С. 4.
108. Пискарева Е.П., Будер С.А., Ковалев Н.Ф. // Каучук и резина. 1984. № 8. С. 14.
109. Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Кормер В.А. // Каучук и резина. 1991. № 4. С. 5.
110. Ходжаева И.Д., Кислиновская Н.В., Смуррова Е.В. // Каучук-89. Проблемы развития науки и производств. Матер. Всесоюз. науч.-техн. конф. Воронеж, 1989. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. Ч. II. С. 86.
111. Корнев В.А., Макаренко И.И., Путяков В.Ф., Ольгинская Э.З. // Каучук и резина. 1990. № 11. С. 14.
112. Моисеева Е.Б., Деркачева Е.С., Гинзбург Л.В., Донцов А.А., Резниченко С.В. // Пром-сть синт. каучука. 1987. № 12. С. 12.
113. Шелохнева Л.Ф., Полетаева И.А., Юфа Т.Л., Клепикова В.И., Бодрова В.С. // Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. "Экологические проблемы производства синтетических каучуков". М., 1990. С. 87.
114. Лобач М.И., Скуратов К.Д., Подалинский А.В., Кормер В.А. // Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. "Экологические проблемы производства синтетических каучуков". М., 1990. С. 30.

Polymerization of Dienes in Presence of Lanthanide Coordination Catalysts

Yu. B. Monakov, N. G. Marina, and Z. M. Sabirov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

Abstract – The paper reviews the results of the research on polymerization and copolymerization of dienes on lanthanide-containing coordination catalysts. The basic mechanisms governing molecular properties of polydienes formed, their stereospecificity and molecular mass characteristics are considered. The results of quantum-mechanical calculations are invoked to discuss the structure of active centers and the mechanism of stereospecific *cis*-polymerization of dienes on lanthanide catalysts. The properties of elastomers polymerized on lanthanide catalysts and related vulcanizates are discussed and it is shown that these systems are of considerable promise for industrial use.