

УДК 541.64:547.315.2

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ 1,4-*цис*-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3

© 1996 г. Е. Н. Кропачева*, Л. В. Смирнова**

*Научно-техническое предприятие "Эласт"
195009 Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 13

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

Поступила в редакцию 09.08.95 г.

Приведен краткий обзор исследований по применению "кобальтовых" систем для 1,4-*цис*-полимеризации бутадиена. Обобщены результаты исследований взаимодействия компонентов катализитических систем, описана зависимость состава продуктов реакции по данным ЭПР от условий процесса. Высказаны соображения о возможном окислительном состоянии кобальта и роли воды в этих процессах. Кратко рассмотрена зависимость молекулярно-массовых параметров полибутадиена, в том числе наличия разветвления цепей, от условий полимеризации. Изложены наиболее существенные особенности полимеризации бутадиена. Показана возможность синтеза *цис*-полибутадиена при низком атомарном соотношении Al : Co.

В 60-е годы в ряде стран были разработаны катализитические системы, содержащие соединения кобальта, для промышленного производства полибутадиена (ПБ) с высоким (98%) содержанием 1,4-*цис*-звеньев. В последнее время мировое производство *цис*-ПБ с использованием "титановых" катализаторов существенно сократилось, главным образом из-за выявления неудовлетворительных экологических характеристик процесса (образования токсичных олигомеров). В связи с этим как за рубежом, так и в нашей стране вновь активизировались научные и опытно-промышленные исследования в области производства ПБ с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев под действием "кобальтовых" катализитических систем [1–7].

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИХ КОМПОНЕНТОВ

Возможность получения 1,4-*цис*-ПБ под влиянием катализитических систем, содержащих соединения кобальта и алкилалюминийгалогениды, впервые была показана Натта с сотрудниками [8–11]. В дальнейшем для этих целей использовались в сочетании с алкилалюминийхлоридами ацетилацетонаты двух- и трехвалентного кобальта [9, 12–15], карбоксилаты Co (ацетат, нафтенат, 2-этилгексаноат, стеарат и т.д.) [12, 16, 17], неорганические соединения кобальта (CoO, Co₂O₃, CoS, CoCl₂, CoBr₂, Co₃(PO₄)₂, CoSO₄, CoCl₂ · AlCl₃) [17–22] и их комплексы (CoCl₂ · L, где L – пиридин, спирт и т.п.). Катализитически активны в процессе *цис*-полимеризации система (π -C₃H₅)₃Co–CCl₃COOH(HCl) [23], комплекс (CoCl · 2AlCl₂Ph)₂.

· C₆H₆ [24], системы в сочетании с R₃Al [15, 18, 25]. В качестве алкилалюминийгалогенидов обычно используют R₂AlCl или R_{1,5}AlCl_{1,5}, где R = C₂H₅, i-C₄H₉. В работе [26] показано, что субгалогенид кобальта инициирует 1,4-*цис*-полимеризацию бутадиена в отсутствие алюминийорганического соединения.

Порри с сотрудниками показали, что при взаимодействии различных солей и хелатов кобальта с алкил- и арилалюминийхлоридами в отсутствие мономера образуется CoCl₂ независимо от состава соединения кобальта [24]. Наличие стадии алкилирования хлористого кобальта установлено при взаимодействии его с этилалюминийхлоридом [10, 15, 27, 28]. При взаимодействии нафтената Co с дизобутилалюминийхлоридом в бензоле при 20°C и Al : Co ≥ 50 протекает обменная реакция, сопровождающаяся выделением через 15 мин эквимольных количеств хлористого Co и металлического Co [29], что характерно для разложения алкильных производных галогенидов металлов переменной валентности. При длительном взаимодействии избытка R₂AlCl с CoCl₂ в отсутствие мономера реакция приводит к почти количественному восстановлению CoCl₂ [30]. В присутствии мономера металлический кобальт не образуется. При изучении реакции нафтената Co с (i-C₄H₉)₂AlCl в отсутствие мономера показано, что образование металлического кобальта в толуоле можно полностью ингибировать, увеличивая концентрацию воды. В среде гексана восстановление протекает значительно быстрее. Введение воды снижает в этом случае скорость восстановления и количество образующегося Co, однако, полностью его образование не ингибирует.

При изучении электронных спектров поглощения систем, содержащих различные соединения Со и Et_2AlCl , было установлено, что независимо от природы исходного соединения Со при соотношении $\text{Al} : \text{Co} < 50$ образуются катализитически неактивные центры $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, а при более высоких отношениях $\text{Al} : \text{Co}$ – активные центры, природа которых не была идентифицирована [31]. Изучение изменения инфракрасных спектров, наблюдаемых при взаимодействии *тристоцетоато*на Со и Et_3Al , показывает, что в ходе реакции исчезают полосы, соответствующие частотам Со–О, и появляются полосы поглощения, отвечающие частотам Al–O [27, 32].

При изучении взаимодействия компонентов катализитических систем на основе производных Со и металлоганических соединений Al (Mg, Li) методом ЭПР установлено образование парамагнитных комплексов [32–34]. Параметры ЭПР практически не зависят от природы непереходного металла в случае использования одного и того же растворителя, но зависят от степени замещенности α -углеродного атома в алкильной группе металлоганического соединения [33]. При изучении спектров ЭПР системы $\text{Co}(\text{AcAc})_2\text{-Et}_3\text{Al}$ –алкилбензол [33] по изменению g_z -составляющей сигнала показано, что ароматический углеводород входит в состав парамагнитного комплекса Со. Аналогичный факт установлен и при исследовании системы $\text{CoCl}_2[\text{Co}(\text{AcAc})_3]$ – этилалюминий–сесквихлорид [35].

Состав продуктов реакции соли Со с R_2AlCl в присутствии воды по данным ЭПР зависит от температуры, продолжительности взаимодействия и концентрации воды [36]. При низкой ее концентрации (6×10^{-4} моль/л) и -14°C в спектре зарегистрирован восьмикомпонентный сигнал комплекса Co^{2+} ($g = 2.07$, $a_{\text{Co}} = 22\text{--}24$ Э) на фоне широкого сигнала ассоциатов соединений Со с тем же g -фактором. С повышением температуры до 20°C характер спектра сохраняется, но изменяется константа СТВ сигнала Co^{2+} ($a_{\text{Co}} = 60$ Э), что указывает на изменение лигандного окружения Со в этих условиях. Протекающее превращение необратимо. Далее во времени при 20°C появляется сигнал Co^0 с $g = 2.21$ (без СТВ), подобный сигналу, наблюдаемому при восстановлении нафтената Со триизобутилалюминием ($g = 2.16$) и отнесенном также к Co^0 . Концентрация комплекса с $g = 2.21$ растет и достигает исходной концентрации нафтената Со. Образование комплексов Co^0 , очевидно, предшествует восстановление Co^{2+} до Co^{1+} , т.е. в растворе одновременно могут присутствовать соединения кобальта с разной степенью окисления. Процессу взаимодействия нафтената Со и $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ при 20°C во времени по данным ЭПР сопутствует образование полиядерных комплексов ($g > 2.8$, $\Delta H = 2000$ Э). Следует отметить, что сигналы полиядерных ассоциатов Со, возни-

кающие на ранних стадиях взаимодействия нафтената Со и $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ при -14°C , имеют меньшую величину g -фактора, чем сигналы полиядерных ассоциатов, появляющихся со временем при 20°C . Это может быть связано с различным лигандным окружением Со.

При высокой концентрации воды (1.5×10^{-2} моль/л) также наблюдаются указанные выше сигналы. Однако сигнал полиядерных комплексов Со уже, чем при низкой концентрации воды. Последнее может свидетельствовать о том, что при увеличении концентрации воды уменьшается количество атомов кобальта в ассоциатах и (или) изменяется лигандное окружение Со в комплексах. Приведенные данные демонстрируют также, что вода замедляет восстановление Co^{2+} до Co^0 на ранних стадиях реакции.

В присутствии мономера в описанных выше условиях при -14°C реакция с мономером не происходит, но при 20°C образуется π -кротильный (π -олигобутадиенильный) комплекс Co^{2+} ($g = 2.14$), при этом уменьшается содержание комплекса Co^{2+} с $g = 2.07$, $a_{\text{Co}} = 22\text{--}24$ Э [36].

В настоящее время вопрос о валентном состоянии Со при 1,4-*цис*-полимеризации бутадиена продолжает оставаться дискуссионным. При взаимодействии CoCl_2 , AlCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [10] в бензole синтезирован активный в полимеризации комплекс, которому на основании исследований свойств, и в том числе рентгеновского анализа, присдана структура $[\text{CoAl}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. При разложении его водой выделяется водород, количество которого соответствует одновалентному состоянию кобальта. И хотя формальная валентность кобальта в работе [10], а также в работе [35], принимается равной +1, другие авторы [37] считают кобальт двухвалентным. Из наших данных по ЭПР [36] следует, что процесс 1,4-*цис*-полимеризации происходит под действием комплексов Co^{2+} . Однако в зависимости от условий в реакции могут принимать участие и ассоциаты Со.

Интересно отметить, что в спектрах ЭПР, каталитической системы октаноат $\text{Co}-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}-\text{PhNCS}-(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, приводящей к образованию 1,2-ПБ, в отсутствие мономера сигналы в спектрах ЭПР не наблюдаются в интервале $-80 \dots +20^\circ\text{C}$ [36]. При этом происходит восстановление Со и система мгновенно становится гетерогенной. В присутствии C_4H_6 в системе образуется π -олигобутадиенильный комплекс Со, аналогичный комплексу системы нафтенат Со– $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ –вода, и комплекс с $g = 2.22$. Оба комплекса исчезают через 1 ч взаимодействия при 20°C . Спектры ЭПР каталитической системы 1,2-полимеризации бутадиена показывают, что образующиеся парамагнитные комплексы Со нестабильны и что полимеризация протекает в присутствии несигналящих комплексов Со.

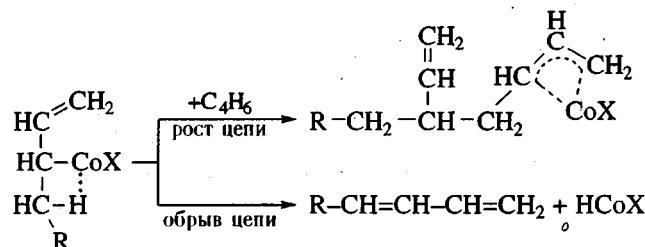
РОЛЬ ВОДЫ И ДРУГИХ ДОБАВОК

Важным характерным свойством "кобальтовых" катализитических систем является необходимость введения для инициирования полимеризации бутадиена малых количеств воды. Добавка воды в систему существенно влияет на кинетику полимеризации бутадиена, ММ и ММР образующихся полимеров. Согласно Лонжиаве [13], в присутствии воды происходит образование продуктов мягкого гидролиза алкилалюминийгалогенидов — алюмоксанов. Однако система CoX_2 -алюмоксан малоактивна без дополнительного введения воды [15, 38]. Кроме воды, активаторами процесса полимеризации бутадиена являются хлористый и бромистый аллил, спирты, AlCl_3 . Системы на основе октаноата, ацетата и *трис*-ацетилацетоната кобальта в сочетании с этилалюминийсесквихлоридом эффективны в процессе полимеризации бутадиена и без добавки воды [35].

Вода и электроноакцепторные соединения увеличивают содержание 1,4-*цик*-звеньев, скорость процесса и ММ полимера. Противоположное влияние оказывают электронодонорные соединения, KCl , NaCl . Для объяснения влияния добавок в процессе 1,4-*цик*-полимеризации бутадиена была предложена схема, основанная на существовании равновесия $2\text{R}_2\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{RAICl}_2 + \text{R}_3\text{Al}$ [39]. Электронодонорные соединения образуют преимущественно комплексы с RAICl_2 , сдвигая равновесие в сторону образования R_3Al , увеличивая восстанавливающую способность алюминийорганического компонента. Вода, спирт, хлористый аллил и другие взаимодействуют в первую очередь с R_3Al , сдвигая равновесие в сторону образования RAICl_2 и тем самым снижая восстанавливающую способность. Был сделан вывод, что 1,4-полимеризация осуществляется под действием более окисленных форм кобальта, чем 1,2-полимеризация.

При полимеризации бутадиена под действием "кобальтовых" катализитических систем иногда наблюдается снижение молекулярной массы ПБ с одновременным уменьшением количества 1,4-*цик*-звеньев за счет увеличения содержания 1,2-звеньев [4, 39, 40]. В работе [41] было высказано предположение, что два параллельных процесса (реакция ограничения роста цепи и формирование 1,2-звеньев) протекают через одно промежуточное состояние с β -агостической связью $\text{C}-\text{H}$ переходный металл, существование которого

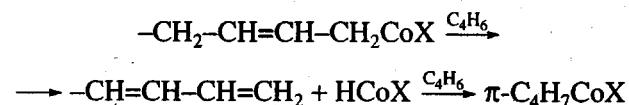
приводит как к образованию 1,2-звеньев, так и к снижению ММ полимера



Наличие в составе "кобальтовых" катализитических систем алкилалюминийгалогенидов, которые в сочетании с водой являются катализаторами катионного типа, может приводить к вторичным процессам в цепи ПБ: внутримолекулярной циклизации, миграции двойных связей с образованием сопряженных систем и к межмолекулярному взаимодействию, способствующему образованию нерастворимых фракций ПБ — гелеобразованию [40]. Кроме того, в среде толуола происходит образование бутентолила. Для ингибирования этих процессов обычно увеличивают число компонентов системы путем введения электронодонорных соединений. Недавно в работе [42] установлено, что понижение температуры раствора воды в углеводородном растворителе до -20°C приводит к устранению вторичных процессов катионного типа, что может быть связано с изменением структуры растворенной воды при низких температурах:

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

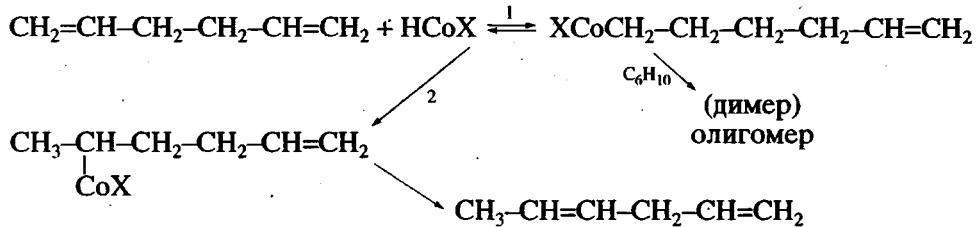
Отличительной особенностью строения цепей ПБ, получаемого с "кобальтовыми" системами является наличие сопряженных двойных связей, образующихся на конце цепи в результате реакции передачи цепи на мономер [43, 44]



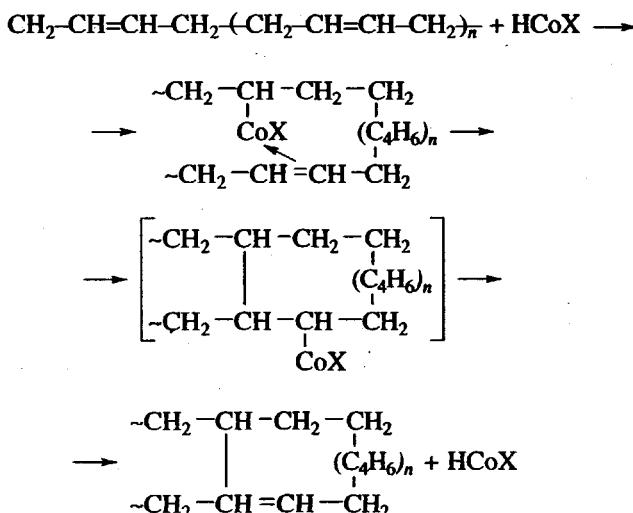
Сопряженные двойные связи образуются также в результате миграции двойных связей внутри полимерной цепи под влиянием компонентов катализитических систем, вызывающих процесс полимеризации. В работах [40, 45] было показано, что в цепи 1,4-*цик*-ПБ и моделирующего его цепь гексадиена-1,5 под действием катализитической системы нафтенат $\text{Co-(i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ протекают реакции миграции двойных связей и олигомеризации. В случае гексадиена-1,5 процесс останавливается на ранних стадиях превращения с образованием в основном смеси 1,5- и 1,4-изомеров гексадиена. Одновременно протекает процесс олигомеризации, в котором участвуют главным образом несопряженные гексадиены. Сопряжен-

ные диены, гексадиен-2,4 и бутадиен-1,3 не ингибируют эти процессы. Олефины с числом атомов 5 и более не олигомеризуются в этих условиях. Очевидно, координация гексадиена-1,5, в качестве бидентатного лиганда предпочтительнее по сравнению с координацией олефина или сопря-

женного диена. Это обстоятельство, по-видимому, оказывает влияние на строение промежуточного металлоорганического соединения, продолжительность его жизни и, как следствие, на соотношение реакций олигомеризации и миграции двойных связей



В цепи 1,4-цис-ПБ наряду с процессом перемещения двойных связей наблюдается заметное снижение ненасыщенности полимера при сохранении его среднечисленной ММ, что характерно для реакций, протекающих в одной полимерной молекуле



В случае межмолекулярного взаимодействия, которое имеет место при концентрации полимера в растворе 15–20%, протекают также реакции, приводящие к снижению непредельности и увеличению \bar{M}_n при сохранении растворимости полимера. При проведении полимеризации бутадиена в присутствии этилена [46–48] установлено снижение ММ полимера диена и протекание процесса сополимеризации; при использовании этилена, меченого ^{14}C , мольная доля олефина в полимере возрастает к концу процесса.

По сравнению с ПБ, получаемыми под влиянием никелевых координационных катализаторов, полимеры, образующиеся с "кобальтовыми" катализаторами, характеризуются большим числом разветвлений, причем степень их разветвленности зависит от условий проведения полимеризации, в частности от концентрации воды в системе и температуры процесса. О наличии или отсутствии разветвленных молекул ПБ можно судить на

оснований сравнения величин характеристической вязкости, определенных методом ГПХ и методом викозиметрии [49]. В табл. 1 показано, как меняются эти величины в зависимости от параметров процесса полимеризации бутадиена с двумя близкими "кобальтовыми" системами. При оптимальной концентрации воды (опыт 1) значение $[\eta]_{\text{ГПХ}}$ существенно выше, чем $[\eta]_{\text{виск}}$ уже при конверсии мономера 60%, тогда как при повышении концентрации воды выше оптимальной (опыт 5) полимер остается линейным до конца процесса. Эффективность реакций разветвления возрастает с увеличением температуры полимеризации (опыты 6–10).

Можно полагать, что образование в ходе полимеризации разветвленных молекул ПБ связано с взаимодействием активных центров растущих цепей с двойными связями полимерных молекул. На это указывают результаты модельных опытов [29] по проведению полимеризации бутадиена в присутствии меченых ^{14}C *транс*- и *цикло*-бутенов-2. Установлено, что в этом случае от 25 до 50% полимерных молекул содержат одну молекулу бутена. Реакции, протекающие при межмолекулярном взаимодействии активного центра с внутренней связью $\text{C}=\text{C}$ другой цепи можно представить следующим образом:

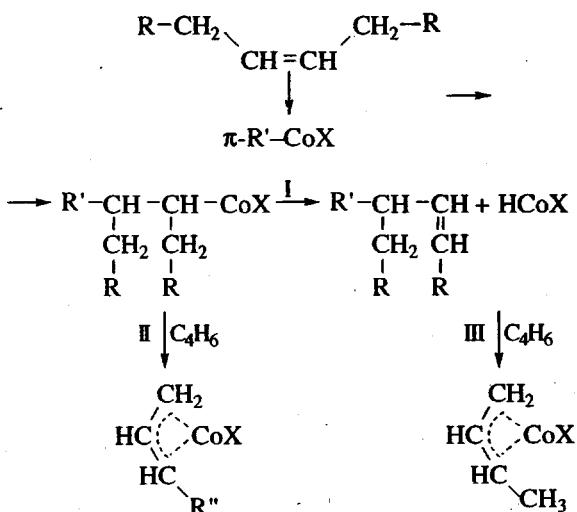
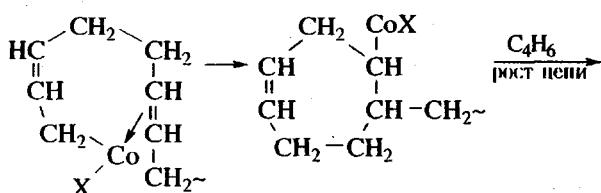


Таблица 1. Влияние концентрации воды, степени конверсии мономера и температуры полимеризации на молекулярно-массовые характеристики ПБ, полученного под действием катализитической системы соль $\text{Co-(}i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ -вода в толуоле [6] ([нафтенат Co] = 1.7×10^{-4} моль/л (опыты 1–5); [октаноат Co] = 5×10^{-5} моль/л (опыты 6–10); атомарное соотношение Al : Co = 100; $[\text{C}_4\text{H}_6]$ = 10 мас.%; температура выдержки раствора воды в толуоле и смешения компонентов – 14°C)

Опыт, №	$[\text{H}_2\text{O}] \times 10^4$, моль/л	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	Выход ПБ, %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	[η], дл/г	
				кг/моль			ГПХ	вискозиметрия
1	9	20	60.2	171	32	5.4	1.7	1.3
2	12	20	83.4	259	57	4.9	2.4	2.6
3	12	20	99.3	277	45	6.1	2.3	1.6
4	22	20	71.4	327	157	2.1	2.8	3.1
5	22	20	99.9	342	108	3.2	2.9	3.0
6	9	20	69.2	499	192	2.6	3.9	3.9
7	9	30	77.4	388	151	2.6	3.2	2.9
8	9	30	92.6	378	145	2.6	3.1	2.6
9	9	30	98.3	398	119	3.3	3.2	2.5
10	9	40	88.4	278	92	3.0	2.5	2.0

Направление I приводит к передаче цепи и образованию разветвленного ПБ, тогда как направление II – к продолжению роста цепи. В соответствии с этим при образовании разветвленных молекул и увеличении их доли с глубиной процесса при оптимальной концентрации воды наблюдается расширение кривых ММР по ходу процесса в высоко- и низкомолекулярную область (реакция III).

Если растущий активный центр взаимодействует со связью $\text{C}=\text{C}$ собственной цепи с образованием циклических структур в цепи, то ММР образующегося полимера может и не претерпевать существенных изменений.



ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПБ

Для выяснения механизма действия "кобальтовых" систем исследовали кинетику полимеризации бутадиена и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. В большинстве работ установлена экстремальная зависимость скорости полимеризации от концентрации воды в системе [14, 38, 50–54]. С уменьшением концентрации соединения кобальта, максимумы на кривых зависимости скорости роста от концентрации воды сдвигаются в сторону меньшей

концентрации воды [53]. Максимальная скорость достигается при содержании воды 5–10 моль. % к R_2AlCl (оптимальная концентрация воды), при этом мольное отношение соединение кобальта : H_2O : диалкилалюминийхлорид составляет 1 : 5 : 100. Соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{R}_2\text{AlCl}$, при котором скорость оптимальна, одинаково для различных концентраций Co, т.е. в образовании активных центров принимают участие продукты взаимодействия R_2AlCl с водой одного состава.

Изучению кинетики процесса полимеризации бутадиена с использованием кобальтсодержащих каталитических систем посвящено большое число работ, в которых определены основные кинетические параметры процесса [14, 18, 29, 50, 53, 55–59]. Определены константы скорости роста, установлены порядки скорости полимеризации по соединению Co и мономеру. Порядок по мономеру меняется в зависимости от условий процесса, от единицы до двух. Величина энергии активации полимеризации (34.3 кДж/моль) близка к значениям, полученным для других координационно-ионных систем 1,4-циклической полимеризации бутадиена [50].

Существенный интерес представляют результаты, полученные при исследовании полимеризации бутадиена в толуоле при постоянной концентрации мономера под влиянием катализитической системы октаноат кобальта–диизобутилалюминийхлорид–вода [29]. Было установлено, что при оптимальной концентрации воды отсутствует индукционный период, т.е. протекает мгновенное инициирование, и с самого начала устанавливается стационарная скорость процесса. При концентрации воды больше оптимальной в начале реакции происходит снижение скорости полимериза-

Таблица 2. Константы элементарных стадий полимеризации бутадиена с каталитической системой октатнат $\text{Co}-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ [60]

K_p	$K_{\text{пер}}^M$	$K_{\text{разв}}$	$K_{\text{дезакт}}$	$K_{\text{разв}}/K_p$
л/моль мин				
109.4	0.0835	254	0.006	2.3
178.5	0.0569	31.8	0.0053	1.8
159.4	0.0816	120.5	0.00369	0.8
109.9	0.0651	102.0	0.0583	0.8

ции до стационарного значения, более низкого, чем при оптимальной концентрации воды, после чего общая скорость полимеризации также остается постоянной. При постоянной концентрации мономера, как и при убывающей его концентрации наблюдается первый порядок по концентрации соединения Со, если используется оптимальная концентрация воды. При концентрации воды выше оптимальной стационарная скорость пропорциональна квадрату концентрации мономера. Изменение кинетического порядка реакции полимеризации с изменением концентрации воды указывает на образование активных центров разных типов.

Процесс полимеризации бутадиена при высоких концентрациях воды отличается прежде всего тем, что число полимерных цепей (Q/\bar{M}_n , где Q – количество полимера, г/л) в стационарном периоде примерно равно числу взятых молей Со и не меняется во времени (при концентрации соединения Со 0.03 ммоль/л значение Q/\bar{M}_n составляет 0.038–0.036). Отсюда можно сделать вывод, что в данных условиях практически отсутствуют процессы передачи и обрыва цепи. В подтверждение этому при фракционировании образцов ПБ выделена высокомолекулярная составляющая со сравнительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.3$), относительная доля которой при убывающей концентрации мономера уменьшается с повышением глубины конверсии. Сужение ММР с увеличением конверсии мономера, по-видимому, объясняется одновременным существованием в нестационарном периоде двух типов активных центров с различными константами роста. Отсутствие бимодальности ММР свидетельствует о том, что эти центры не просто существуют, а переходят один в другой за время жизни полимерной цепи.

При оптимальной концентрации воды все средние ММ неизменно возрастают во времени, причем индекс полидисперсности меняется мало, и к концу процесса равен двум. Число полимерных цепей при этом незначительно возрастает.

Измеренные выше экспериментальные факты можно интерпретировать, исходя из предположения о существовании равновесия между двумя активными центрами (C_1 и C_2), которое зависит от условий процесса и сдвигается в ту или другую сторону в зависимости от концентрации воды в системе. При оптимальной концентрации воды наблюдается преобладание одного типа активных центров (C_1), для которых характерна максимальная и стационарная скорость процесса, первый порядок по мономеру и большая вероятность переноса молекулярных цепей. При концентрации воды выше оптимальной, вначале идет превращение активных центров C_1 в C_2 , снижение скорости процесса и к моменту установления стационарной скорости равновесие сдвигается в сторону образования центра C_2 . Для этих активных центров характерна более низкая скорость роста, второй порядок по мономеру и меньшая вероятность реакций переноса.

При проведении полимеризации бутадиена в алифатическом и алициклическом растворителе по сравнению с толуолом для получения высокомолекулярного ПБ требуется увеличение концентрации воды на ~1–1.5 порядка [7]. Кривые ММР полибутадиена, синтезированного в среде *n*-гексана, полимодальны независимо от условий полимеризации. Следует отметить, что в результате полимеризации бутадиена в смеси *n*-гексан – толуол при соотношении растворителей 1 : 1 образующийся ПБ характеризуется такой же низкой ММ, как и полученный в *n*-гексане, т.е. образование комплекса соединения Со с толуолом не приводит к получению высокомолекулярного полимера.

В последнее время разработаны кинетические модели полимеризации бутадиена под влиянием "кобальтовых" каталитических систем с учетом мгновенного инициирования, роста цепи по реакции первого порядка по концентрациям соединения Со и мономера, передачи цепи на мономер и полимерную цепь, при дезактивации по реакции первого или второго порядка. Установлено, что для правильного прогнозирования средних молекулярных масс в модель должна быть включена реакция разветвления. Величина константы скорости этой реакции ($K_{\text{разв}}$) значительно больше величины констант других реакций переноса; значения средних ММ, рассчитанные по этим данным и определенные экспериментально, хорошо совпадают [60] (табл. 2). Хотя полимеризацию бутадиена под влиянием "кобальтовых" систем обычно проводят при большом избытке алкиалюминийгалогенида, в последнее время было установлено, что можно получить олигобутадиенильные кобальтовые соединения, вызывающие эффективную 1,4-*цис*-полимеризацию бутадиена при низком соотношении Al : Со = 3–50 [61] (см. также работу [62]). Такие π-олигобутадиениль-

ные соединения стабильны в течение длительного времени, причем с увеличением продолжительности хранения их активность в процессе полимеризации бутадиена увеличивается. Как следует из данных работы [40], стабильность связи Со—С в таких соединениях обусловлена дополнительным фактором π -координации ближайшей связи С=С цепи с металлом активного центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 4314045 USA. 1982. "BF Goodrich".
2. Заявка 62-170 Япония. 1987. "Убэ Косан К.К.".
3. Аносов В.И., Аксенов В.И., Мурачев В.В., Махортов А.Н., Зиборова В.П., Головина Н.А., Забористов В.А. // Производство и использование эластомеров. 1990. № 1. С. 11.
4. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Гаджиев Р.К., Мамедов Р.Х., Новрузова Ф.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1150.
5. Тихомирова И.Н., Кривошеин В.В., Коноваленко Н.А., Тихомиров Г.С. // Каучук и резина. 1991. № 9. С. 5.
6. Пат. 2005725. Россия. 1992. НТП "Эласт". // Б.И. 1994. № 1. С. 81.
7. Пат. 2011655. Россия. 1992. НТП "Эласт". // Б.И. 1994. № 8. С. 69.
8. Pat. 576096. Belg. 1959. "Montecatini".
9. Natta G. // J. Polym. Sci. 1960. V. 48. № 5. P. 219.
10. Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Atti acad. naz. Lincei. 1960. V. 29. P. 491.
11. Pat. 573680. Belg. 1958; 575507, 1959. Montecatini.
12. Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Хренникова Е.К. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 4. С. 847.
13. Longiave C., Castelli R. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. № 4. P. 387.
14. Диаконеску И., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 4. С. 890.
15. Matsuzaki K., Yasukawa T. // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. № 5. P. 393; № 11. P. 907.
16. Gippin M. // Rubber Age. 1961. V. 85. № 5. P. 802.
17. Gippin M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1964. V. 5. № 2. P. 1102.
18. Longiave C., Castelli R., Croce G.F. // Chim. e Ind. 1961. V. 43. № 6. P. 625.
19. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Журавлева Т.Г., Ковалевская Р.Н., Куреньгина Т.Н. // Докл. АН СССР. 1959. № 5. С. 1068.
20. Dolgoplosk B.A., Erussalimski B.L., Kropacheva E.N., Tinyakova E.I. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 166. P. 1333.
21. Мицсеров К.Г., Кершенбаум И.Л., Тинякова Е.И., Антонова А.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1111.
22. Бырихин В.С., Тверской В.А., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 5. С. 1143.
23. Долгоплоск Б.А., Орешкин И.А., Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 9. С. 2130.
24. Porri L., Carbonaro A. // Makromol. Chem. 1963. B. 60. № 4–6. S. 236.
25. Sivaram S., Upadhyay V.K. // Macromol. Rep. A. 1992. V. 29. № 1. S. 13.
26. Островская И.Я., Маковецкий К.Л., Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 7. С. 1632.
27. Saito T., Uchida J., Misono A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. № 1. P. 105.
28. Tamai K., Saito T., Uchida J., Misono A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. P. 1575.
29. Гаврилова Л.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
30. Туров Б.С., Родионова Т.А. // Химия и хим. технология. Тр. Яросл. технол. ин-та. 1972. Т. 28. С. 9.
31. Ueno N., Nakatomi S., Inoue T. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1968. V. 74. № 7. P. 293.
32. Saito T., Uchida J., Misono A., Ohno T. // J. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 66. P. 1099.
33. Сараев В.В., Шмидт Ф.К., Левковский Ю.С., Грузных В.А., Ларин Г.М., Малахова Н.Д. // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 8. С. 1190.
34. Сараев В.В., Левковский Ю.С., Комолова А.Е., Грузных В.А., Гомбоогийн М., Шмидт Ф.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 1. С. 152.
35. Van de Kamp F.P. // Makromol. Chem. 1966. B. 93. S. 202.
36. Смирнова Л.В., Кропачева Е.Н., Золотарев В.Л. // Тез. докл. VI Всерос. конф. по металлорганической химии. Нижний Новгород, 1995. Т. 2. С. 310.
37. Duck E.W. // Rubb. and Plast. Weekly. 1962. V. 143. P. 246.
38. Волков Л.А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970.
39. Туров Б.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1966.
40. Кропачева Е.Н. // Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1973.
41. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Алиев В.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 388.
42. Смирнова Л.В., Тихомирова И.Н., Кропачева Е.Н., Золотарев В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С 458.
43. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Выдр이나 Т.К., Алферов А.В. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 6. С. 1306.
44. Стерензат Д.Е., Кропачева Е.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 388.
45. Жучихина И.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1975.
46. Longiave C., Castelli R., Ferraris M. // Chim. Ind. 1962. V. 44. P. 725.
47. Dubini M., Longiave C., Castelli R. // Chim. Ind. 1963. V. 45. P. 923.
48. Стерензат Д.Е., Давыдова Л.М., Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Пресман Б.И. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 388.
49. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

50. Згонник В.Н. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1965.
51. Згонник В.Н., Долгоплоск Б.А., Николаев Н.И., Кропачев В.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 7. С. 1000.
52. Гаврилова Л.В., Гречановский В.А., Кропачева Е.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2001.
53. Кирчевская И.Ю., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 5. С. 1116.
54. Кирчевская И.Ю., Волков Л.А., Тимофеева Г.В., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 2. С. 375.
55. Gippin M. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Developm. 1962. V. 1. № 1. P. 32.
56. Бырихин В.С. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1969.
57. Longiave C., Porri L. // Mat. Plast. Elastom. 1963. V. 29. № 7. P. 695.
58. Джрафаров И.Э. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку: Ин-т нефтехим. процессов АН Азербайджана, 1994.
59. Глебова Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1145.
60. Vela Estrada, Hsu C.C., Bacon D.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 3. P. 655.
61. Заявка 93037166 Россия. 1993. НТП "Эласт". Решение о выдаче от 30.10.95 г.
62. Шараев О.К., Глебова Н.Н., Маркевич И.Н., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 447.

Advances in the Field of Cobalt-Containing Catalysts for *cis*-1,4-Polymerization of 1,3-Butadiene

E. N. Kropacheva and L. V. Smirnova

NTP Elast
ul. Komsomola 13, St. Petersburg 195009, Russia
Lebedev Institute of Synthetic Rubber
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—Studies dealing with cobalt-containing catalytic systems for *cis*-1,4-polymerization of butadiene are briefly reviewed. The data on reactions between the components of catalytic systems are summarized, and the correlation between the composition of reaction products (determined using ESR spectroscopy) and reaction conditions is analyzed. The possible oxidation state of cobalt and the role of water in these processes are discussed. The dependence of molecular mass parameters of polybutadiene, including chain branching, on the conditions of polymerization is briefly considered. The most significant peculiarities of butadiene polymerization are described. The possibility to synthesize *cis*-polybutadiene at low atomic Al : Co ratio is demonstrated.