

УДК 541.64:539.2.547.25

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ 1,4-цис- И 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АЛЮМОКСАНЫ<sup>1</sup>

© 1997 г. Л. А. Нехаева\*, С. А. Купцов\*, Б. Ф. Шклярук\*, Б. А. Кренцель\*, В. М. Фролов\*,  
Н. А. Коноваленко\*\*, И. А. Тихомирова\*\*, Е. М. Антипов\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева  
394014 Воронеж, ул. Лебедева, 6

Поступила в редакцию 12.11.96 г.  
Принята в печать 27.05.97 г.

Методами ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ДСК и РСА исследована структура, фазовый состав и температурное поведение 1,4-цис- и 1,2-полибутадиенов, синтезированных на новых катализаторах, включающих соединение переходного металла и метил-, этил- или изобутилалюмоксаны. В качестве соединений переходного металла были использованы диэтилдитиокарбамат кобальта, кобальтовая соль 2-меркаптобензотиазола, тетрабутоксид титана, алкоксиды ванадия.

Катализитические системы, содержащие метилалюмоксан, позволяют получать 1,4-цис-ПБ. Установлено, что замена метилалюмоксана на этил- или изобутилалюмоксаны приводит к образованию 1,2-ПБ. Предполагается, что в катализитическом комплексе, содержащем соединение алюминия с метильными группами, координированный диен предпочтительно присоединяется к концевому атому углерода полимерной цепи, формируя 1,4-звенья. Если же алюминий связан с более объемными алкильными группами, то координированный диен присоединяется главным образом к атому С(3) полимерной цепи и в цепи появляются 1,2-звенья. Обнаружено, что 1,4-цис-ПБ, синтезированные при высоких температурах, склонны к переохлаждению. Их фазовый состав при низких температурах существенно зависит от температуры и скорости охлаждения. Построена диаграмма состояний 1,4-цис-ПБ в координатах температура–характеристическая вязкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема контроля микро- и макроструктуры полидиенов привлекает внимание исследователей в последнее время все в большей степени. Примером является синтез, казалось бы, уже хорошо изученного со временем классической работы Natta и Corradini 1,4-транс-ПБ на впервые использованных для этой цели биядерных комплексных системах, иммобилизованных на твердом носителе [2]. Новый катализатор, обладающий не только высокой активностью в случае полимеризации диенов, но и стереоспецифичностью действия, позволил получить высокорегулярный гомополимер (содержание 1,4-транс-звеньев 98 мас. %), обладающий трехфазным строением [3].

Варьируя состав катализитической системы и температуру синтеза, удается получать ПБ с различ-

ным содержанием 1,4-транс-, 1,4-цис- и 1,2-звеньев [4]. Как оказалось, макромолекулы представляют собой сложное чередование указанных трех видов звеньев. Идентификация структуры подобной полимерной цепи является не простой задачей и предполагает исследование строения регулярных 1,4-цис-ПБ и 1,2-ПБ в качестве систем сравнения при таком анализе.

Настоящая работа – продолжение исследований по выявлению особенностей структуры и свойств полидиенов [5], полученных с участием новых катализитических систем на основе соединений переходных металлов с различным лигандным окружением и метил-, этил- или изобутилалюмоксанов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Приготовление катализитической системы

Ti(OBu)<sub>4</sub> (“Fluka”) перегоняли в вакууме; его хранили под сухим азотом. Синтез диэтилдитиокарбамата (ДЭДТК) кобальта (I) осуществляли

<sup>1</sup> Рентгеноструктурные и калориметрические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32749).

**Таблица 1.** Полимеризация бутадиена с катализитическими системами на основе  $Ti(OBu)_4$  и метил-, этил- или изобутилалюмоксана (температура синтеза  $60^\circ C$ , время реакции 5 ч)

Алюмоксан	Добавка	Условия синтеза				Микроструктура полимеров, %		
		[ $C_4H_6$ ], моль/л	[Ti] $\times 10^3$ , моль/л	мольное соотношение Al : Ti	мольное соотношение добавка : катализатор	1,4-циклическое	1,4-транс-	1,2-звенья
Метилалюмоксан (МАО)*	—	2.4	0.5	440	—	94.6	3.0	2.4
		2.4	0.5	220	—	80.8	7.8	11.4
Этилалюмоксан	—	1.8	0.4	370	—	12.4	—	87.6
Изобутилалюмоксан	—	3.1	0.6	208	—	6.6	12.2	81.2
То же	Фенантролин	3.1	0.6	416	0.15	10.5	—	89.5
		3.1	0.6	416	0.30	18.8	—	81.2
»	Диглим	2.5	0.6	620	0.3	15.9	—	84.1
		3.1	0.6	416	3.8	19.1	—	80.9

\* Температура полимеризации  $20^\circ C$ .

взаимодействием водного раствора натриевой соли ДЭДТК и водного раствора  $CoCl_2$ , который добавляли по каплям при комнатной температуре. Образовавшийся осадок системы I отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Синтез кобальтовой соли 2-меркаптобензотиазола (II) проводили в две стадии. Сначала 2-меркаптобензотиазол (МБТ) перемешивали с избытком гидроокиси калия при соотношении 1 : 2, температуре  $55^\circ C$  в течение 2 ч. После охлаждения реакционную смесь выдерживали 1 сутки при комнатной температуре. Полученный раствор калиевой соли нейтрализовали водным раствором  $HCl$ . В прозрачный фильтрат вводили по каплям при комнатной температуре водный раствор  $CoCl_2$ . При этом появлялся ярко-зеленый осадок, который отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до исчезновения ионов  $Cl^-$  по  $AgNO_3$  и сушили в вакууме при  $70^\circ C$  в течение 8 ч. Полученную соль II растворяли в толуоле.  $V(OBu)_4$  получали по методике [6].

Метил-, этил- и изобутилалюмоксаны готовили прямым гидролизом  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_3$  и  $Al(iso-C_4H_9)_3$  при соотношении  $AlR_3 : H_2O = 2$ , температуре  $-14^\circ C$  и продолжительности реакции 20 ч. Толуол, промытый  $H_2SO_4$  для удаления ненасыщенных соединений и водой до нейтральной реакции, высушивали над  $CaCl_2$  в течение 24 ч, кипятили над  $Na$  в течение 5 ч, затем перегоняли в атмосфере азота и хранили над молекулярными ситами. Использовали бутадиен (99.5%) производства Воронежского завода СК, дополнитель-

но осушенный пропусканием через колонки с  $Al_2O_3$  и затем над молекулярными ситами.

### Полимеризация бутадиена

В стеклянную ампулу в вакууме при  $-78^\circ C$  конденсировали 13 мл сухого бутадиена (0.149 моля). Затем в токе  $Ar$  вводили 1.5 мл толуольного раствора системы I ( $1.5 \times 10^{-5}$  моль) и 35 мл толуольного раствора алюмоксана при мольном отношении  $Al : Co = 800$ . Добавляли 10 мл сухого толуола и запаивали ампулу в токе  $Ar$ . Полимеризацию проводили в условиях, приведенных в табл. 1 и 2. Полученный полимер осаждали метанолом. В качестве стабилизатора использовали ионол. Полимер промывали метанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера составлял 56–83% в зависимости от условий проведения полимеризации.

### Характеристики полимеров

Характеристическую вязкость полимерных растворов измеряли в толуоле при  $30^\circ C$ , используя вискозиметр Убелоде [7].

Микроструктуру полимеров оценивали по ИК- и ЯМР-спектрам. ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80" в диапазоне волновых чисел  $4000$ – $200$   $cm^{-1}$ . Образцы готовили в виде пленок из растворов в бензоле и толуоле.

Образцы снимали в режиме ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$  на импульсном

Таблица 2. Полимеризация бутадиена с катализитическими системами на основе соединений Co, Ti, V и алюмоксанов

Образец	Катализатор	$T_{\text{синтеза}}$ , °C	[ $\eta$ ], дл/г	Содержание 1,4-цис-звеньев, мас. %	Катализатор	$T_{\text{синтеза}}$ , °C	[ $\eta$ ], дл/г	Содержание 1,2-звеньев, мас. %
1,4-цис-ПБ								
1	I/метилалюмоксан	-20	3.69	95	I/изобутилалюмоксан	16	3.96	82
2	То же	0	2.23	95	То же	23	2.0	73
3	»	16	1.41	95	II*/изобутилалюмоксан	20	4.7	84
4	»	40	0.9	95	II/изобутилалюмоксан	20	3.0	81
5	Ti(OBu) <sub>4</sub> /метил-алюмоксан	20	2.0	94.6	Ti(OBu) <sub>4</sub> /изобутилалюмоксан	20	9.1	83
6	V(OBu') <sub>4</sub> /метил-алюмоксан	20	1.7	55	V(OPr-изо) <sub>4</sub> /изобутилалюмоксан	20	2.6	68

Примечание. Условия полимеризации: 10 мл бутадиена (0.115 моля), толуол – 46.5 мл, количество соединения переходного металла [Mt] =  $1.5 \times 10^{-5}$  моль, Al : Mt = 400–800.

\* С добавками фенантролина.

ЯМР-спектрометре MSL-300 "Bruker" с фурье-преобразованием. В качестве растворителя использовали CDCl<sub>3</sub>. Спектры снимали в ампулах емкостью 10 мл при температуре датчика 25°C. Концентрация обычно составляла 10–15 мас. %.

Рентгеноструктурные исследования проводили на установке ДРОН-3М (médное излучение, никелевый фильтр, фокусирующий кристалл-монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение).

Термодинамические характеристики 1,4-цис-ПБ и 1,2-ПБ определяли на калориметре "Mettler TA 4000" в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 град/мин.

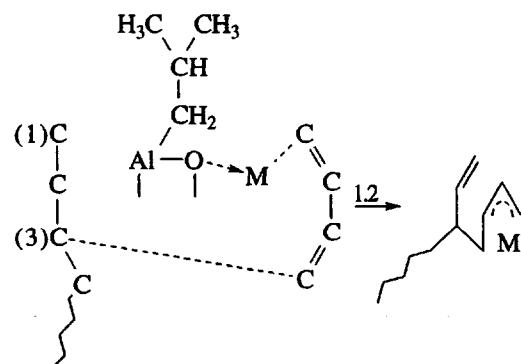
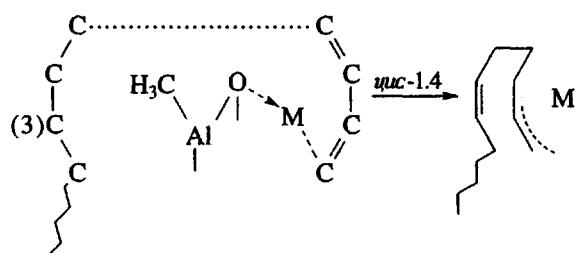
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации бутадиена в присутствии тетрабутоксида титана и метил-, этил- или изобутилалюмоксана с добавками и без них. Как видно, Ti(OBu)<sub>4</sub> в сочетании с метилалюмоксалом приводит к образованию 1,4-цис-полимеров; содержание 1,4-цис-звеньев растет с увеличением соотношения Al : Ti и при мольном соотношении Al : Ti = 440 составляет 94.6%.

Полученные результаты согласуются с данными работы [8]. Замена МАО на этил- или изобутилалюмоксан приводит к структуре преимущественно 1,2-ПБ. Добавление фенантролина или диглима улучшает специфичность катализитической системы. Сравнение результатов, полученных при действии МАО и алкилов алюминия в сочетании с Ti(OBu)<sub>4</sub> при полимеризации бутадиен-

на, привело авторов [8] к выводу о том, что катализитические системы, содержащие МАО, позволяют получать из сопряженных диенов 1,4-полимеры, в то время как системы с алкильными соединениями алюминия дают в основном 1,2-или 3,4-полимеры.

Однако полученные нами результаты свидетельствуют о том, что стереоспецифичность катализитической системы определяется природой алкильного заместителя у атома алюминия.



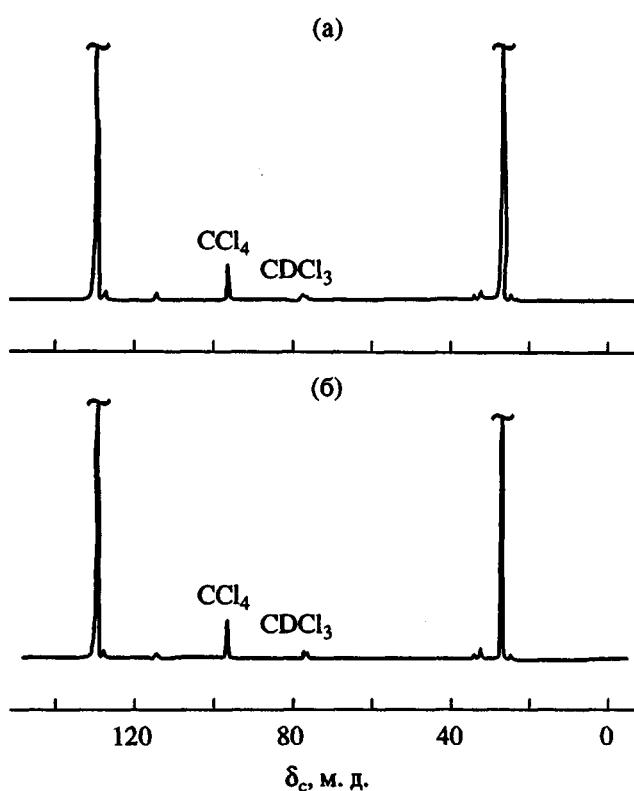


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  1,4-*цис*-ПБ, синтезированных на катализитической системе I при 16 (а) и 0°C (б).

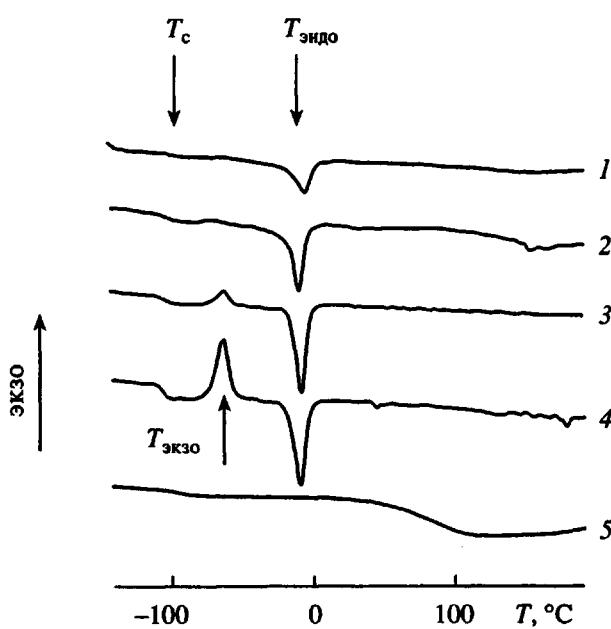


Рис. 2. Термограммы 1,4-*цис*-ПБ, синтезированных при  $-20$  (1),  $0$  (2),  $16$  (3) и  $40^\circ\text{C}$  (4) на катализитической системе I и на  $\text{Ti(OBu)}_4$  (5). Образцы получены после предварительного охлаждения от  $20$  до  $-150^\circ\text{C}$  со скоростью  $50$  град/мин.

Так, в случае метильного заместителя в МАО образуется *цис*-1,4-ПБ, а этильный заместитель в  $\text{AlEt}_3$  и этильный или изобутильный в этил- или изобутилалюмоксанах способствуют образованию 1,2-ПБ. Дело, по-видимому, в том, что в катализитическом комплексе, содержащем соединение алюминия с метильными группами, координированный диен может присоединяться предпочтительно к концевому атому углерода полимерной цепи, образуя 1,4-полидиен. Если же алюминий связан с более объемными группами, то координированный диен присоединяется главным образом к атому С(3) полимерной цепи и образуется 1,2-полимер.

В табл. 2 приведены результаты полимеризации бутадиена, полученные на катализитических системах, содержащих соединения  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{V}$  и метил- или изобутилалюмоксан.

По данным спектроскопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 1), ПБ, синтезированные с помощью диэтилдитиокарбамата кобальта и метилалюмоксана при мольном соотношении  $\text{Al} : \text{Co} = 135\text{--}800$  содержат 95% 1,4-*цис*-звеньев независимо от температуры синтеза. Следует отметить, что максимальный выход полимера 83% получен при температуре синтеза  $0^\circ\text{C}$ .

При использовании вместо МАО изобутилалюмоксана образуются 1,2-полибутадиены.

#### Данные ДСК и РСА для 1,4-*цис*-ПБ

Термограммы 1,4-*цис*-ПБ (образцы 1–5) представлены на рис. 2, а соответствующие термодинамические характеристики температуры стеклования  $T_c$ , начала  $T_n$  и конца  $T_k$  процесса стеклования, интервалы температур этого процесса  $\Delta T_c = T_k - T_n$ , скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , приведены в табл. 3. Как оказалось, образцы 1,4-*цис*-ПБ, синтезированные на катализаторе I, независимо от температуры синтеза являются аморфными при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 3), но способны кристаллизоваться при охлаждении (рис. 2). Исключение составляет 1,4-*цис*-ПБ, синтезированный с использованием  $\text{Ti(OBu)}_4$  (образец 5). На его термограмме (рис. 2, кривая 5) наблюдается лишь скачок теплоемкости в области  $T_c$  и широкий эндо-эффект в интервале  $0\text{...}200^\circ\text{C}$ . На рентгенограммах этого полимера (рис. 4) наблюдается лишь аморфное гало, характерное для некристаллических полимеров. Это свидетельствует о том, что эндоэффект на термограмме образца 5 не связан с фазовыми превращениями в системе, а является результатом каких-то вторичных процессов.

Как следует из табл. 3, все образцы 1,4-*цис*-ПБ имеют достаточно низкую  $T_c$ , что вполне соответствует данным работы [9], и относительно узкий интервал температур стеклования ( $\Delta T_c = 10\text{--}14^\circ\text{C}$ ). Для серий образцов 1–4, синтезированных на

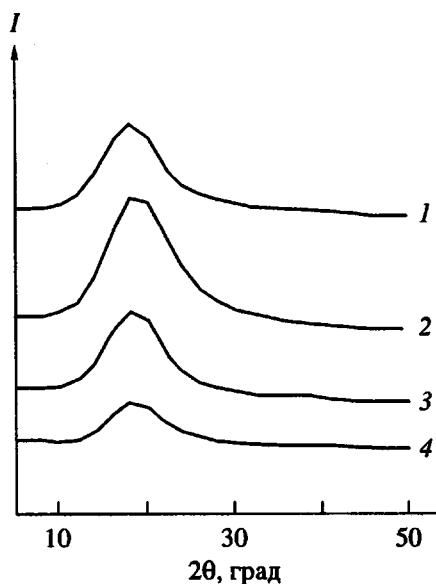


Рис. 3. Дифрактограммы насцентной структуры 1,4-цис-ПБ, синтезированных при  $-20$  (1),  $0$  (2),  $16$  (3) и  $40^\circ\text{C}$  (4) на катализитической системе I. Дифрактограммы сняты при  $20^\circ\text{C}$ .

катализаторе I, характерно то, что с понижением температуры синтеза от  $40$  до  $-20^\circ\text{C}$  происходит достаточно сильное падение величины<sup>2</sup>  $\Delta C_p$ . Подобное наблюдение может означать, что все исследованные образцы имеют различную скорость кристаллизации. Это предположение подтверждается и тем, что помимо ступеньки стеклования на термограммах этих полимеров (рис. 2), наблюдаются экзо- и эндо-эффекты в области  $-80 \dots +20^\circ\text{C}$ . Величины теплового экзо-эффекта в образцах, синтезированных при  $-20$  и  $0^\circ\text{C}$ , на порядок меньше, чем соответствующие значения этих величин в образцах, синтезированных при  $16$  и  $40^\circ\text{C}$ , а значения теплоты плавления увеличиваются с повышением температуры синтеза.

Из данных табл. 3 следует, что с уменьшением температуры синтеза растет величина  $[\eta]$ . Значения  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  для образцов 2–4 практически не зависят от температуры синтеза и начинают изменяться в случае полимера, синтезированного при  $-20^\circ\text{C}$  и имеющего максимальное значение характеристической вязкости.

Более существенно влияние температуры синтеза оказывается на кристаллизуемости 1,4-цис-ПБ. Проанализируем это влияние на примере двух образцов с достаточно близкими величинами  $T_c$ , но сильно отличающимися величинами экзо- и эндо-эффектов. На рис. 5 приведены две серии термограмм образцов, синтезированных при  $0$  и  $16^\circ\text{C}$ ,

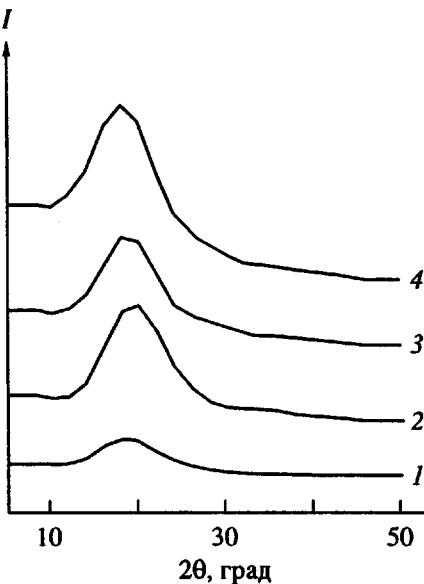


Рис. 4. Дифрактограммы 1,4-цис-ПБ, синтезированного на  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . Дифрактограммы получены при  $20$  (1),  $126$  (2),  $175$  (3) и  $220^\circ\text{C}$  (4).

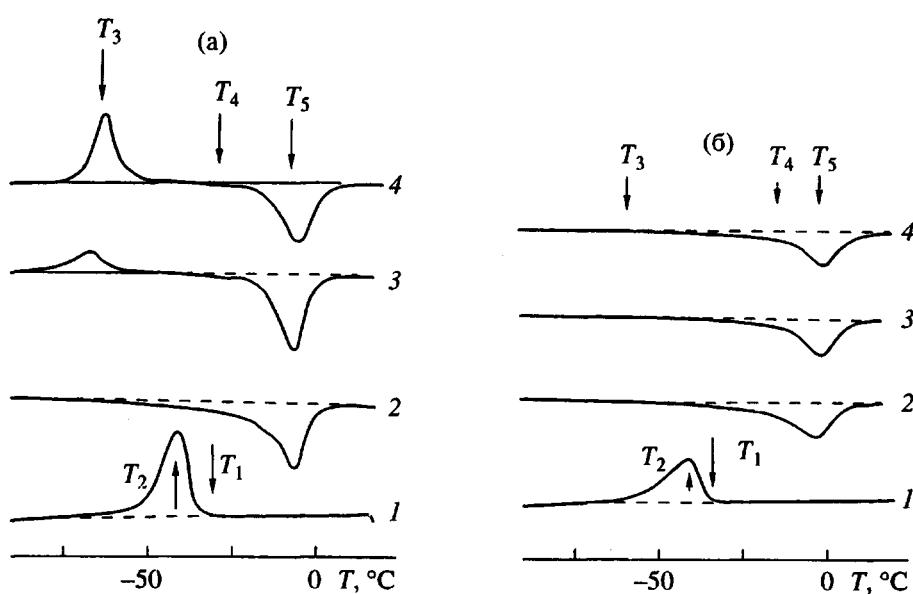
полученные в циклах охлаждение–нагревание, а соответствующие значения термодинамических параметров этих полимеров даны в табл. 4. На термограммах, полученных при охлаждении от  $20$  до  $-150^\circ\text{C}$  (рис. 5, кривые 1) наблюдается экзомаксимум, связанный с процессом кристаллизации. Если температуры начала  $T_1$  и максимума  $T_2$  процесса кристаллизации не зависят от температуры синтеза, то величины тепловых эффектов  $\Delta H_{1,2}$  отличаются достаточно сильно (табл. 4).

При последующем цикле нагревания (рис. 5, кривые 2) на термограммах этих образцов регистрируется широкий эндомаксимум, а теплота плавления  $\Delta H_{4,5}$  примерно совпадает с теплотой кристаллизации  $\Delta H_{1,2}$ . Тепловые эффекты циклов а и б совпадают, но для образца 2 они на 80% меньше, чем для полимера 3. На  $5^\circ\text{C}$  меньше и

Таблица 3. Данные ДСК для образцов 1,4-цис-ПБ

Образец	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г град}$
1	-20	3.69	-99	-105	-92	13	0.14
2	0	2.23	-103	-110	-96	14	0.33
3	+16	1.4	-104	-110	-99	11	0.46
4	+40	0.9	-104	-109	-99	10	0.55
5	+20	2.0	-97	-104	-91	13	0.23

<sup>2</sup> Величина  $\Delta C_p$  была рассчитана для образцов предварительно охлажденных от  $20$  до  $-150^\circ\text{C}$  со скоростью  $50$  град/мин.



**Рис. 5.** Термограммы образцов 1,4-*цис*-ПБ, синтезированных при 16 (а) и 0°C (б). Циклы: 1 – охлаждение от 20 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 10 град/мин; 2–4 – нагревание от  $-150$  до  $20^{\circ}\text{C}$  (2 – после цикла 1, 3, 4 – после быстрого охлаждения до  $-150^{\circ}\text{C}$  от 80 (3) и 150°C (4)).

температура перехода кристалл–расплав ( $T_5$ ), определяемая по максимуму пика плавления. Вероятно, это связано с тем, что в процессе неизотермической кристаллизации 1,4-*цис*-ПБ (синтези-

рованного при низких температурах) образуются менее совершенные и мелкие кристаллиты.

Рассмотрим влияние температуры синтеза на процессы кристаллизации в других циклах

**Таблица 4.** Значения термодинамических параметров для 1,4-*транс* ПБ, синтезированных при 16 и 0°C в различных циклах нагревания и охлаждения

$T_{\text{синтеза}}, ^{\circ}\text{C}$	Циклы нагревания и охлаждения	$T_1, ^{\circ}\text{C}$	$T_2, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{1,2}, \text{Дж/г}$	$T_3, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_3, \text{Дж/г}$	$T_4, ^{\circ}\text{C}$	$T_5, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{4,5}, \text{Дж/г}$
16	а	-34	-42	-42.6					
	б						-35	-7	41.6
	в				-67	-10.1	-7	32.4	
	ж				-62	-26.9	-30	-5	31.4
0	а	-33	-42	-34.1					
	б							-2	35.8
	в				-66	-1.2	-7	28.2	
	г							-1	32.6
	д							0	27
	е				-62	1.6			
	ж				-63	1.4	0	26	

Примечание. а – цикл охлаждения от 20 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 10 град/мин; б – последующее нагревание; в – нагревание образца, закаленного от 20 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 50 град/мин; г – охлаждение от 80 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 10 град/мин; д – нагревание после цикла г; е – нагревание образца, закаленного от 80 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 50 град/мин; ж – нагревание образца, закаленного от 150 до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 50 град/мин.  $T_3$  – температура максимума экзо-эффекта,  $T_4$ ,  $T_5$  – температура максимума эндо-эффектов.

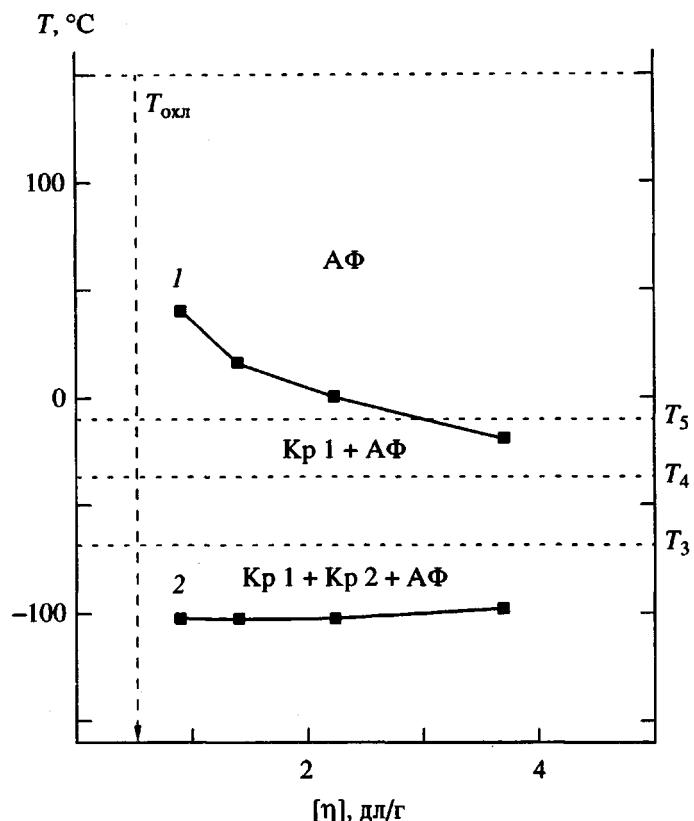


Рис. 6. Диаграмма состояний 1,4-цис-ПБ в координатах температура–характеристическая вязкость  $[\eta]$ . 1 –  $T_{\text{синтеза}}$ , 2 –  $T_c$ . Кр1 – кристалл 1, Кр2 – кристалл 2, АФ – аморфная фаза.

нагревание–охлаждение (рис. 5 и табл. 4). На термограммах образцов 2 и 3 (предварительно охлажденных от 20, 80 и 150 до  $-150^{\circ}\text{C}$ ) со скоростью 10 и 50 град/мин (рис. 5, кривые 3 и 4; табл. 4) видно, что увеличение скорости охлаждения и “стартовой” температуры приводит к уменьшению теплоты плавления  $\Delta H_{4,5}$ .

Как отмечено выше, на термограммах образцов 2 и 3, охлажденных со скоростью 10 град/мин от  $20^{\circ}\text{C}$ , отсутствует экзомаксимум в области  $-60 \dots -70^{\circ}\text{C}$ . Они появляются только при увеличении “стартовой” температуры и скорости ох-

лаждения. Для образца, синтезированного при  $0^{\circ}\text{C}$ , величина теплового эффекта  $\Delta H_3$  мала и практически не зависит от “стартовой” температуры, тогда как для образца, синтезированного при  $16^{\circ}\text{C}$ , величина  $\Delta H_3$  на порядок больше (сравнима с теплотой плавления) и увеличивается с ростом “стартовой” температуры.

Вероятно, в процессе быстрой кристаллизации от высокой начальной температуры в 1,4-цис-ПБ происходит формирование не совсем обычной кристаллической фазы. Наличие низкотемпературного крыла на термограммах 1,4-цис-ПБ, а в

Таблица 5. Данные ДСК для 1,2-ПБ, синтезированных на различных катализаторах

Образец	$[\eta]$ , дл/г	Содержание 1,2-звеньев	$T_c$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_h$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_k$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p$ , Дж/г град	$T_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г
1	3.69	83	-36	-44	-28	16	0.54	210	1
2	2.0	73	-37	-43	-31	12	0.39	211	8.3
3	4.7	84	-43	-51	-35	15	0.43	60	-
4	3.0	81	-44	-51	-36	15	0.31	-	-
5	9.1	83	-26	-36	-16	20	0.22	45	-

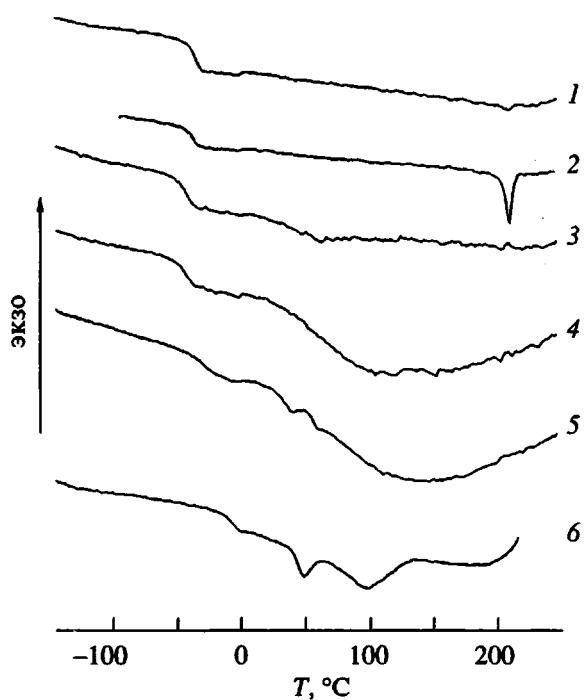


Рис. 7. Термограммы 1,2-ПБ, синтезированных в настоящем исследовании (1–5) и образца сравнения (6). Все образцы предварительно охлаждали до  $-150^{\circ}\text{C}$  со скоростью 50 град/мин.

ряде случаев и небольшого пика плавления при температурах  $T_4$ , указывает на возможность появления в исследованных 1,4-цис-ПБ низкотемпературной кристаллической фазы Кр2. Согласно работам [10, 11], для 1,4-цис-ПБ возможно образование метастабильных кристаллов, а их доля существенно зависит от условий кристаллизации. Возможно, что эта фаза может иметь иную кристаллическую структуру, чем высокотемпературная фаза 1,4-цис-ПБ. Наиболее ярко склонность к образованию метастабильной кристаллической фазы проявляется в образцах, синтезированных при высоких температурах, высоких скоростях охлаждения и больших "стартовых" температурах. Вероятно, это определяется тем, при каких условиях кристаллизации удается зафиксировать конформационные состояния, существующие в аморфной фазе 1,4-цис-ПБ при высоких температурах.

Суммируя изложенное выше, можно построить диаграмму состояний для 1,4-цис-ПБ в координатах температура–характеристическая вязкость  $[\eta]$  (рис. 6). Из этой диаграммы следует, что образцы 4 и 3 были синтезированы выше точки плавления  $T_5$ , образец 2 – в области температуры плавления кристаллов 1,4-цис-ПБ, а образец 1 – существенно ниже. В случае образцов 3 и 4 в процессе синтеза на поверхности катализатора образуется

аморфная фаза. Образец 2 (синтезирован при  $0^{\circ}\text{C}$ ) в этом смысле является переходным. Его синтез может сопровождаться образованием как кристаллов, так и аморфной фазы. Вероятно, с влиянием кристаллизации 1,4-цис-ПБ на поверхность катализатора связано то, что для образца 4 наблюдается увеличение  $T_c$ , расширение  $\Delta T_c$  в высокотемпературную область, существенное уменьшение скорости кристаллизации и способности к переохлаждению (рис. 2, кривая 4). Можно предположить, что изменения  $T_c$  и расширение  $\Delta T_c$  связаны либо с изменением сегментальной подвижности цепей в аморфной фазе, либо с изменением микроструктуры цепи. Если при низкотемпературном синтезе образуется высокомолекулярный 1,4-цис-ПБ, то при достаточно быстром охлаждении в нем формируется мелкокристаллитная структура. При относительно высокой степени кристалличности (80–85%) скачок теплопроводности будет небольшим: 0.14 Дж/г град. В этом случае теплота рекристаллизации  $\Delta H_{1,2}$  будет мала (рис. 2, кривая 1). Для образца 4, синтезированного при  $40^{\circ}\text{C}$ , значения величин  $\Delta T_c$  и  $\Delta H_{1,2}$  максимальны, что указывает на склонность к переохлаждению, характерную для низкомолекулярных жидкостей и, возможно, образование метастабильных низкотемпературных модификаций, структура которых фиксирует те конформации, которые существуют в ПБ при высоких "стартовых" температурах.

Таким образом, образцы 3 и 4 должны обладать относительно низкой молекулярной массой, на что указывают данные анализа их способности к кристаллизации в различных условиях охлаждения.

#### Данные ДСК и РСА для 1,2-ПБ

Величины термодинамических параметров образцов 1,2-ПБ даны в табл. 5, а их термограммы приведены на рис. 7. Значения  $T_c$  для всех исследованных образцов хорошо коррелируют с данными работы [9]. Из всех полимеров выделяются образцы 1 и 2, на термограммах которых помимо ступеньки стеклования наблюдается эндомаксимум в области 210–211°C. Это подтверждается и данными РСА. На рис. 8а (кривая 1) приведена дифрактограмма образца 2, для которого тепловой эффект плавления максимальный. Как оказалось, образец 2 представляет собой частично кристаллическую систему, а его степень кристалличности не превышает 10–15%. Наибольшая величина  $\Delta C_p$ ,  $T_c$  и  $\Delta T_c$  у образца 1, содержащего 83% 1,2-звеньев и имеющего повышенную характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Как видно из табл. 5, подобное соотношение выполняется и для образцов, синтезированных на

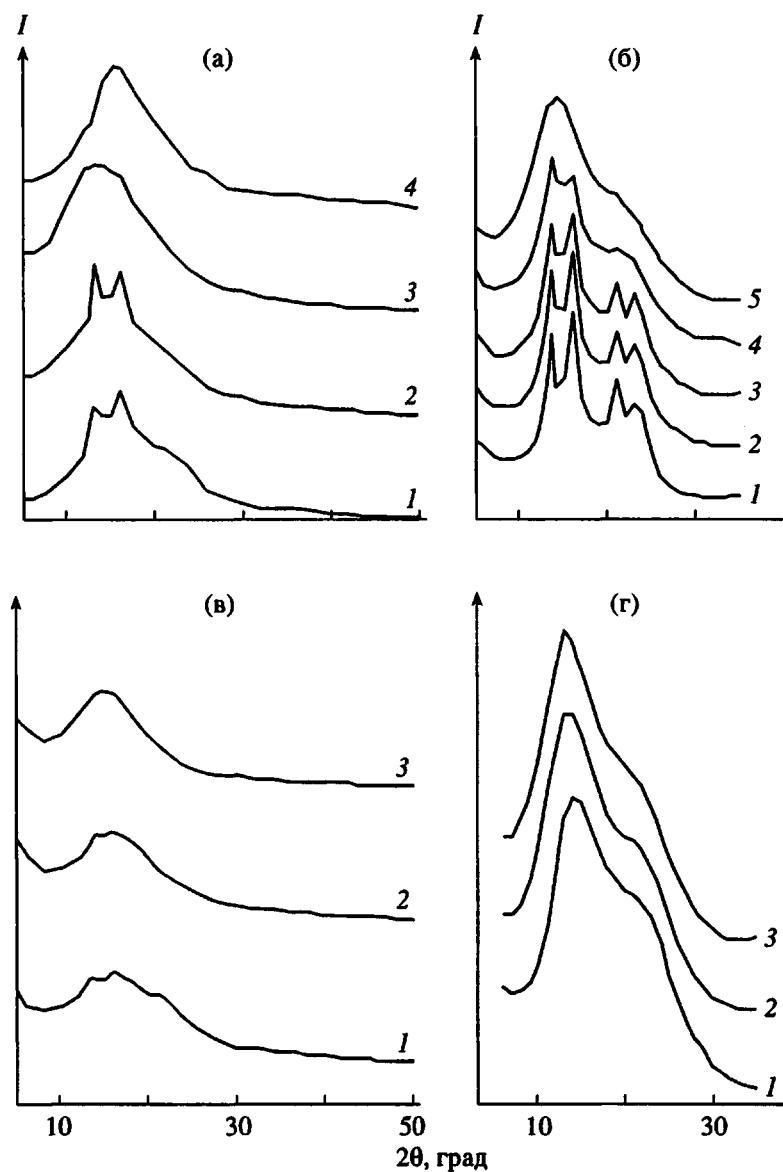


Рис. 8. Дифрактограммы образцов 1,2-ПБ. а – образец 2, температура съемки 20 (1, 4), 160 (2) и 235°C (3); б – образец сравнения, температура съемки 22 (1), 49 (2), 65 (3), 100 (4) и 142°C (5); в – образец 5 при 25 (1), 125 (2) и 168°C (3); г – образец 3 при 24 (1), 95 (2) и 223°C (3).

катализаторе II. Таким образом, для 1,2-ПБ, независимо от катализитической системы рост  $T_c$  и увеличения интервала температур стеклования  $\Delta T_c$  хорошо коррелируют со значением характеристической вязкости  $[\eta]$ . Этот вывод в полной мере относится и к образцу 5 (табл. 5), имеющему наибольшую характеристическую вязкость и, как следствие, высокое значение  $\Delta T_c$ .

Интересно сравнить полученные данные с результатами РСА образца сравнения ("Japan Synthetic Rubber") с содержанием 1,2-звеньев 92% и обладающего повышенной склонностью к кристаллизации (рис. 8б). Действительно, как показала соответствующая оценка, содержание кри-

сталлической фазы в этом образце не менее 24%. Можно видеть, что положение основных рефлексов на рентгенограммах исследуемого образца и образца сравнения совпадают, что указывает на одну и ту же кристаллическую модификацию в обоих случаях. Существенно различаются лишь степени кристалличности. В случае образца 2 эта величина равна 15%, кристалличность образца сравнения 24%. Зато для температуры плавления наблюдается обратная картина: при 142°C образец сравнения уже расплавлен (рис. 8б, кривая 5), тогда как образец 2 сохраняет значительную долю кристалличности до 160°C (рис. 8а, кривая 2).

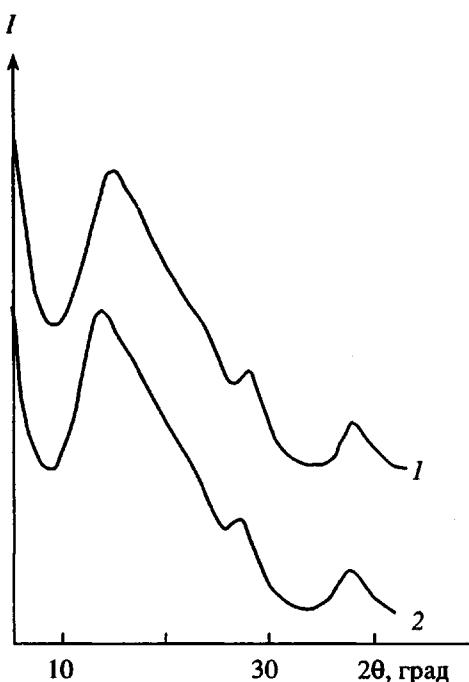


Рис. 9. Дифрактограммы исходного (1) и отожженного при 140°C (2) 1,2-ПБ, полученного на катализаторе  $Ti(OBu)_4$ , с содержанием 1,2-звеньев 89.5%.

Аналогичная ситуация наблюдается также для образца 1 данной группы, хотя эффекты выражены несколько слабее.

По фазовому составу и температурному поведению к образцам 1, 2 близок также образец 5. На рентгенограмме этого 1,2-ПБ (рис. 8в) отчетливо видны признаки кристалличности систем, однако, рефлексы плохо разрешаются на кривой рассеяния из-за низкого содержания кристаллической фазы в материале (5–7%). При нагревании образца 5 выше температуры эндоэффекта наблюдается полная аморфизация полимера. Следует обратить внимание на то, что точка плавления образца 5 практически совпадает с аналогичной температурой для образца сравнения; это указывает на близость химического строения некоторой, относительно небольшой, части макромолекул в образце 5 и в системе сравнения.

С увеличением содержания 1,2-звеньев до 89.5% в образце, синтезированном на том же катализаторе, наблюдается рост кристалличности (рис. 9, кривая 1). Все остальные образцы, синтезированные в настоящей работе, оказались аморфными. В качестве иллюстрации целесообразно привести рентгенограммы лишь одного из них, например образца 3 (рис. 8г), на термограмме которого наблюдается нечто похожее на пик плавления (рис. 7, кривая 4). Картина рассеяния

этого образца (рис. 8г) практически не меняется с увеличением температуры как до, так и после эндомаксимума на термограмме и представляет собой типичное аморфное гало бимодального характера, обычно свойственного полимерам с громоздкой боковой группой.

Вместе с тем следует отметить, что на термограммах исходного и отожженного при 140°C образца с содержанием 1,2-звеньев до 89.5% имеется аналогичный эндоэффект. При этом характер дифрактограмм исходного и отожженного образцов существенно не изменяются (рис. 9, кривая 2), а температурный интервал, в котором происходит процесс плавления, совпадает с интервалом температур, где наблюдаются вторичные процессы, сопровождающиеся большим эндоэффектом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Corradini P. // J. Polym. Sci. 1959. V. 39. № 135. P. 29.
2. Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипова Е.М., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Фролов В.М., Габутдинов М.С., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 373.
3. Антипова Е.М., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 811.
4. Антипова Е.М., Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Шклярук Б.Ф., Разумовская И.В., Купцов С.А., Подольский Ю.Я., Габутдинов М.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 639.
5. Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Рыков С.В., Ходжаева В.Л., Антипова Е.М., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 594.
6. Razuvayev G.A., Latyaeva V.N., Drobotenko V.V., Linyova A.N., Vishinskaya L.I., Cherkasov V.K. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 131. № 1. P. 43.
7. Danusso F., Morgelin G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. № 156. P. 475.
8. Ricci G., Italia S., Comitani C., Porri L. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 17. P. 514.
9. Zorn R., Mc Kenna G.B., Willer L., Richter D. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 8552.
10. Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, Т. 3. 1984.
11. Collins E.A., Chandler L.A. // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39. P. 193.

**Structure of *cis*-1,4- and 1,2-Polybutadienes Synthesized  
with Catalytic Systems Derived from Transition-Metal Compounds  
and Aluminoxanes**

**L. A. Nekhaeva\*, S. A. Kuptsov\*, B. F. Shklyaruk\*, [B. A. Krentsel]\*, V. M. Frolov\*,  
N. A. Konovalenko\*\*, I. A. Tikhomirova\*\*, and E. M. Antipov\***

\* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

\*\* *Voronezh Branch, State Research Institute of Synthetic Rubber,  
ul. Lebedeva 6, Voronezh, 394014 Russia*

**Abstract**—The structure, phase composition, and temperature behavior of *cis*-1,4- and 1,2-polybutadienes synthesized with the new catalytic systems consisting of a transition-metal compound and methyl-, ethyl, or isobutylaluminoxane were studied by IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, DSC, and X-ray diffraction analysis. Cobalt diethyldithiocarbamate, cobalt salt of 2-mercaptopbenzothiazole, titanium tetrabutoxide, and vanadium alkoxides were used as transition-metal compounds.

The catalytic systems derived from methylaluminoxane make it possible to prepare polymers on the basis of 1,4-butadiene. It was found that the replacement of methylaluminoxane by ethyl- or isobutylaluminoxane gives rise to 1,2-polybutadiene. It is suggested that, in the catalytic complex containing aluminum compound with methyl groups, coordinated diene is predominantly added to the terminal carbon of the polymer chain, producing 1,4-units. When aluminum is linked to bulkier alkyl groups, coordinated diene is mainly added to the C(3) atom of a polymer chain, and, as a result, 1,2-units are formed. *cis*-1,4-PB samples synthesized at high temperatures show a tendency toward supercooling. At low temperatures, their phase composition markedly depends on temperature and the rate of cooling. The phase diagram of *cis*-1,4-PB in the coordinates temperature–intrinsic viscosity was constructed.