ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 4, с. 639–649

УДК 541.64:547.256.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИДИЕНОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ[1]

© 1997 г. Е. М. Антипов*, Е. А. Мушина*, И. Ф. Гавриленко*, Б. Ф. Шклярук*, И. В. Разумовская**, С. А. Купцов**, Ю. Я. Подольский*, М. С. Габутдинов***

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

**Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 29

***Казанское акционерное объединение "Оргсинтез"
420051 Казань, Беломорская ул., 1

Поступила в редакцию 06.05.96 г.
Принята в печать 08.08.96 г.

Исследованы строение, фазовый состав и температурное поведение образцов полибутадиенов, синтезированных на биядерных металлокомплексных системах, иммобилизованных на твердом носителе. Установлено, что образцы полибутадиена с насцентной структурой представляют собой смесь 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-гомополимеров, тогда как 1,2-звенья распределены в макромолекулах 1,4-*транс*-полимера по случайному закону. Показано, что структура насцентного 1,4-*транс*-полибутадиена принципиально трехфазна и содержит кристаллическую, аморфную и низкотемпературную форму мезоморфной фазовой компоненты.

Сравнительно недавно [1] впервые проведен успешный синтез полибутадиена на нанесенных на силикагель титан-магниевых катализаторах (ТМК) и на тех же катализаторах, модифицированных металлоорганическими соединениями никеля или циркония (ТМК-1). Эти катализаторы характеризуются существенно более высокой активностью по сравнению с обычно используемыми в процессах полимеризации. Еще раньше модифицированные металлоорганическими соединениями катализаторы (бицентровые каталитические системы – БКС) с успехом применялись для полимеризации этилена [2, 3] в одностадийном процессе (в отличие от традиционного двустадийного), в котором параллельно протекала олигомеризация этилена с образованием бутена-1, гексена-1 и других олигомеров, а также их сополимеризация с этиленом. В результате получался полимер, известный в научной литературе как линейный полиэтилен низкой (или средней) плотности [4, 5].

Что касается синтезированного на ТМК *транс*-ПБ (ТПБ) [6], то было установлено [7], что насцентная структура регулярного полимера, получаемого в результате такого синтеза, весьма необычна и в отличие от большинства кристаллизующихся полимеров является трехфазной. Аморфная и кристаллическая фазовые компоненты сосуществуют в подобном материале с так называемой низкотемпературной формой мезофазы, причем содержание последней может достигать значительной величины (до 30%). Поскольку, как оказалось, БКС обладают не только высокой (по сравнению с традиционными катализаторами) активностью, но и стереоспецифичностью действия, представляет интерес проследить, как влияет состав каталитической системы на структуру и свойства синтезируемых полимеров.

Цель настоящей работы – демонстрация нового подхода к проблеме контроля микро- и макроструктуры полиолефинов и полидиенов посредством варьирования состава катализаторов – биядерных металлокомплексных систем, иммобилизованных на твердом носителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали БКС на основе титан-магниевых и хромсодержащих катализаторов. Хромсодержащим катализатором служил промышленный катализатор S2, представляющий собой *бис*-(трифенилсилил)хромат, осажденный на силикагеле и обработанный диэтилалюминийэтоксидом: $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_2/SiO_2 + Al(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$.

Синтез БКС на основе титан-магниевого катализатора осуществляли в три стадии. Первый компонент каталитической системы $Ti/Mg/SiO_2$ полу-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного общества DFG (код проекта 96-03-00066G).

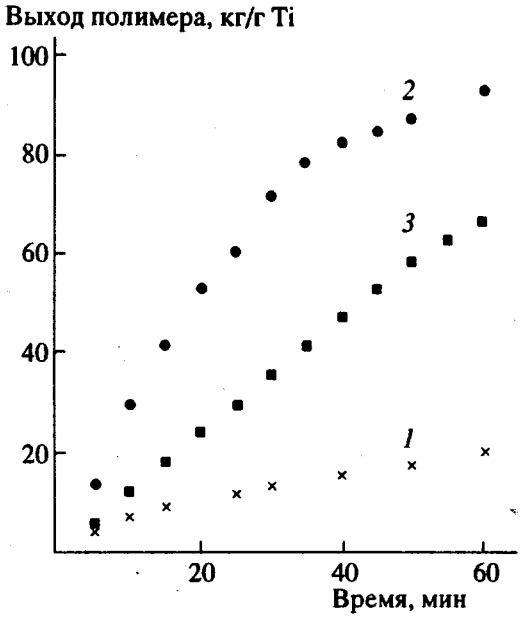
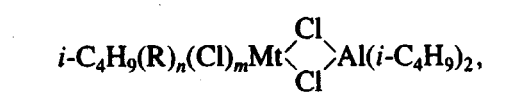


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена в газовой фазе с использованием ТМК (*1*) и ТМК, модифицированных цирконийорганическим (*2*) и никельорганическим (*3*) соединениями. Давление 20 атм, температура 90°С, концентрация водорода 30 об. %, мольное отношение Al : Ti = 200.

чали смешением суспензии силикагеля в пентане с титан-магниевым комплексом $TiCl_4$–$MgCl_2$, образующимся в результате взаимодействия хлорида титана с безводным хлоридом магния [3]. Затем проводили синтез металл-алюминийорганического комплекса с олигодиенильными лигандами, посредством реакции обмена между $MtCl_m$ (Mt – никель или цирконий, $m = 2$ или 4) и $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ в присутствии диенов или алленов. На основе ИК- и хромато-масс-спектральных исследований установлена следующая структура металл-алюминийорганического комплекса [8]



$$i\text{-}C_4H_9(R)_n(Cl)_mMt\langle^{Cl}_{Cl}\rangle Al(i\text{-}C_4H_9)_2,$$

где R = C_4H_6, C_5H_8 или C_3H_4, а n может принимать значения от 2 до 6.

Олигомеры диена или аллена оказывают стабилизирующее воздействие на металлоорганический комплекс в результате образования π-связи металла с органическими лигандами: олигоалкилиденовыми на базе аллена или олигодиенильными на базе бутадиена или изопрена.

Образцы исследовали в виде порошка, выделенного из полимеризата, с целью установления насцентной структуры полимера, а также пленок толщиной 0.5 мм, спрессованных в расплавленном состоянии и охлажденных в печи до комнатной температуры. Для проведения рентгеноструктурных исследований порошок или пленку запечатывали между двумя тонкими пленками ПЭТФ в специальной кювете, легко устанавливаемой на держатель прибора, снабженного нагревательной камерой [9]. Для ДСК-измерений использовали навески 10–20 мг, помещенные в герметично запечатанные стандартные капсулы.

Дифрактометрические измерения проводили на дифрактометре мощностью 12 кВт фирмы "Rigaku". Источником медного излучения служил вращающийся анод. Первичный пучок монохроматизировали изогнутым монокристаллом кварца. Регистрацию осуществляли посредством сцинтилляционного счетчика. Дифрактограммы записывали в режиме "на просвет", применяли щелевую коллимацию. Температурные измерения проводили в диапазоне 20–180°С.

Для определения термодинамических характеристик использовали калориметр "Mettler TA-4000". Образцы нагревали от –100 до +200°С, затем охлаждали со скоростью 10 град/мин. Чтобы избежать влияния термической предыстории, каждый образец использовали для ДСК-измерений лишь один раз.

Механические испытания осуществляли на машине для растяжения "Instron 1121" при комнатной температуре. Использовали стандартной формы и размеров образцы-лопатки. Результаты измерений статистически усреднялись не менее, чем по пяти измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано выше, нанесение двух разных металлокомплексов на поверхность единого носителя приводит к созданию каталитической системы нового типа – БКС. Важно отметить, что взаимное влияние комплексов, локализованных на поверхности твердого носителя, априори непредсказуемо. Именно поэтому при использовании БКС можно ожидать как неожиданных изменений в каталитических характеристиках системы, например ее активности, так и в возникновении необычной структуры и, как следствие, свойств синтезируемых полимеров.

На рис. 1 приведена кинетика процесса газофазной полимеризации этилена. Видно, что скорость процесса значительно выше в тех случаях, когда в качестве катализатора используют БКС. От состава катализатора существенно зависит не только активность каталитической системы, но и микроструктура синтезируемых молекул, о чем свидетельствуют данные табл. 1, в которой приведены сравнительные характеристики полимера, полученного на стандартном катализаторе S2 при сополимеризации этилена с бутеном-1 (2 об. %) и при полимеризации этилена на бицентровых ката-

лизаторах (модифицированные катализаторы S2 и титан-магниевый). Из табл. 1 следует, что в случае использования БКС количеств разветвлений в макромолекулах может в некоторых случаях превышать число разветвлений в полимере, полученном сополимеризацией этилена с бутеном-1 на катализаторе S2.

Анализ газообразных продуктов полимеризации выявил наличие в них бутена-1, гексена-1 и других олигомеров в заметных количествах. Плотность ПЭ, синтезированного с использованием БКС, составляет величину 940–945 кг/м^3, характерную для линейного ПЭ средней плотности [5]. Механические испытания показали, что механические характеристики (табл. 2) полимера примерно одинаковы при синтезе на БКС и при сополимеризации этилена с бутеном-1 с использованием промышленного катализатора S2. Важно отметить, что активность модифицированного ТМК более, чем на порядок выше активности промышленного катализатора.

В случае полимеризации одного из высших α-олефинов (4-метилпентена-1) новые каталитические системы проявляют, как оказалось, не только высокую активность, но и изоспецифичность действия [1]. Даже в отсутствие внутренних или внешних электронодоноров изотактичность полимера может составлять 85%, что лишь немного ниже, чем в их присутствии. При этом расход второго компонента катализатора – алюминийорганического комплекса снижается на ~1 порядок [1].

Для полимеризации диенов БКС применили совсем недавно [1]. Оказалось, что реакция протекает весьма эффективно даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Кинетику процесса иллюстрирует рис. 2. Как и в случае полимеризации олефинов, скорость полимеризации диенов существенно выше при использовании бицентровой каталитической системы.

БКС проявляют не только высокую активность, но и стереоспецифичность действия. Варьируя состав каталитической системы, а также температуру реакции, можно регулировать содержание *цис*- и *транс*-звеньев в цепи полимера. В табл. 3 приведены сравнительные данные по условиям синтеза и микроструктуре образующегося полимера при использовании БКС на основе промышленного катализатора S2, а также ТМК в сочетании с триизобутилалюминием.

При полимеризации изопрена на БКС получен кристаллический полиизопрен, содержащий 93–94 мас. % *транс*-звеньев, причем установлено, что использованная каталитическая система и в этой реакции проявляет большую активность. Более подробно результаты синтеза полиизопрена представлены в работе [6].

Таблица 1. Микроструктура ПЭ, полученного на промышленном катализаторе S2, на этом же катализаторе, модифицированном цирконийорганическим соединением (Zr : Cr = 1 моль/моль), и на модифицированном титан-магниевом катализаторе ([Ti]= 0.5 мас. %, Zr : Ti = 2 моль/моль)

Катализатор	Количество разветвлений на 1000 атомов С		
	$-CH_3$	$>C=CH_2$	$-CH=CH_2$
S2*	0.9	0.6	1.8
S2 + ЦАОС**	4.1	0.2	1.5
$Ti/Mg/SiO_2$ + ЦАОС	5.8	0.1	0.1

* Для немодифицированного катализатора S2 приведены данные по сополимеризации этилена с бутеном-1.

** ЦАОС – цирконий-алюминийорганическое соединение.

Таблица 2. Активность катализатора и механические характеристики ПЭ, полученного на различных катализаторах (состав катализаторов указан в табл. 1)

Катализатор	Активность, кг ПЭ/г Cr(Ti)/ч	ИР*	ε, %	*E*, МПа	σ, МПа
S2	8	0.6	750	420	30
S2 + ЦАОС	60	0.6	890	560	30
$Ti/Mg/SiO_2$ + ЦАОС	130	0.4	740	490	36

* ИР – индекс расплава, г/10 мин (измерения при 5 кг).

Таблица 3. Микроструктура ПБ, полученного на катализаторах, модифицированных органическими соединениями никеля и циркония (растворитель гептан, 40°С, Al : Ti = 10 моль/моль, $[C_4H_6]$ = 2 моль/л)

Мольное соотношение	Температура, °С	Концентрация звеньев, мас. %		
		1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2-
Титан-магниевый катализатор на силикагеле				
$Ti/Mg/SiO_2$*	40	8	83	9
Ni : Ti = 0.5	40	31	58	11
Zr : Ti = 1.0	40	18	70	12
Zr : Ti = 0.5	40	10	81	9
Промышленный катализатор S2				
Ni : Cr = 0.3	20	88	6	6
Ni : Cr = 0.3	60	12	83	5
Zr : Cr = 1.0	20	43	54	3
Zr : Cr = 1.0	60	26	71	3

* Немодифицированный ТМК на силикагеле. Для модифицированных ТМК мольное соотношение Al : Ti = 10.

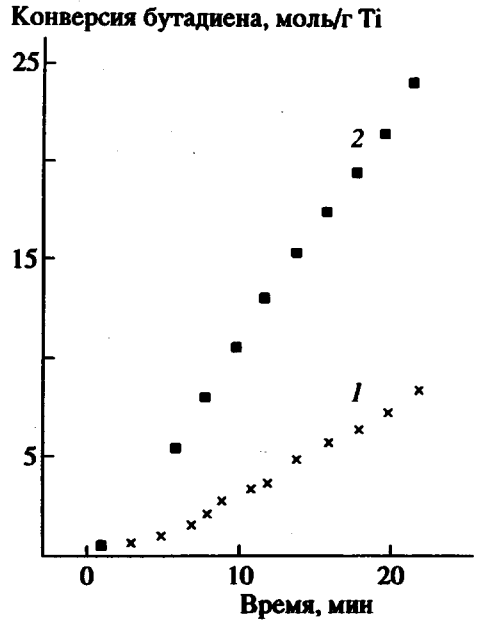


Рис. 2. Кинетика полимеризации бутадиена на ТМК (*1*) и на ТМК, модифицированном цирконийорганическим соединением (*2*). Условия проведения реакции: растворитель гептан, 40°С, мольное отношение Al : Ti = 20, $[C_4H_6]$ = 2 моль/л.

Приведенные данные демонстрируют возможность широкого варьирования микроструктуры синтезируемого продукта за счет состава катализатора вплоть до получения практически регулярно *транс*- или *цис*-полимера.

В табл. 4 приведены состав каталитических систем, температуры синтеза, некоторые рентгеновские характеристики и параметры микроструктуры (согласно данным ИК-спектроскопии) полученных на ТМК и ТМК-1 образцов ПБ. Синтезированные полимеры содержат преимущественно 1,4-*транс*-звенья (до 94 мас. %), количество которых уменьшается при снижении температуры полимеризации и при использовании никельсодержащих каталитических систем, достигая минимального значения 58 мас. % (образец 3). Следует отметить, что помимо *транс*- и *цис*-звеньев (концентрация последних варьирует в системе от 0 до 31 мас. %) в синтезированных образцах практически всегда имеется некоторое количество (6–12 мас. %) 1,2-звеньев.

Все синтезированные ПБ – частично кристаллические, причем степень кристалличности насцентных образцов варьируется в широких пределах от 28 до 70% (табл. 4).

На рис. 3 представлены термограммы ДСК при первом и повторном нагревании образцов (за исключением образца 2 с максимальным содержанием 1,4-*транс*-звеньев, о котором речь пойдет ниже) со скоростью 10 град/мин. Теплофизические характеристики, рассчитанные по термограммам ДСК, приведены в табл. 5. Характер кривых ДСК при первом нагревании насцентного полимера (рис. 3а) необычен, и эта необычность прежде всего связана с дублетным характером эндоэффекта в области температур 30–70°С, который по литературным данным [10, 11] отвечает фазовому переходу первого рода моноклинный кристалл–псевдогексагональная мезофаза. Согласно тем же литературным источникам, высокотемпературный эндоэффект (140–150°С) обусловлен плавлением мезофазы и переходом системы в состояние изотропного расплава.

Дублетный характер первого теплового эффекта детально проанализирован нами в работе

Таблица 4. Характеристики условий синтеза и структуры (данные ИК-спектроскопии и рентгеновского анализа) образцов ПБ

Образец, №	Катализатор	Температура, °С	Концентрация звеньев, мас. %			Характеристики структуры	
			1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2-	$C_{кр}$, %	*d*, нм
1	Ti–Mg/SiO_2	30	8	83	9	34	0.396
2	Ti–Mg/SiO_2	30	–	94	6	70	0.397
3	Ti–Mg–Ni/SiO_2	30	31	58	11	39	0.396
4	Ti–Mg/SiO_2	–13	29	61	10	36	0.398
5	Ti–Mg–Ni/SiO_2	–13	21	69	10	28	0.400
6	Ti–Mg–Zr/SiO_2	30	10	81	9	42	0.398
7	Ti–Mg–Zr/SiO_2	30	18	70	12	36	0.397

Примечание. Состав катализатора: концентрация Ti 0.5 мас. % на SiO_2; мольное отношение Al : Ti = 10, Ni : Ti = 0.5, Zr : Ti = = 0.5 и 1.0 для образцов 6 и 7 соответственно. Микроструктура образца 2 определена после обработки полимеризата горячим толуолом. $C_{кр}$ – степень кристалличности, оцененная рентгеновским методом. *d* – межплоскостное расстояние, рассчитанное по угловому положению наиболее интенсивного кристаллического рефлекса.

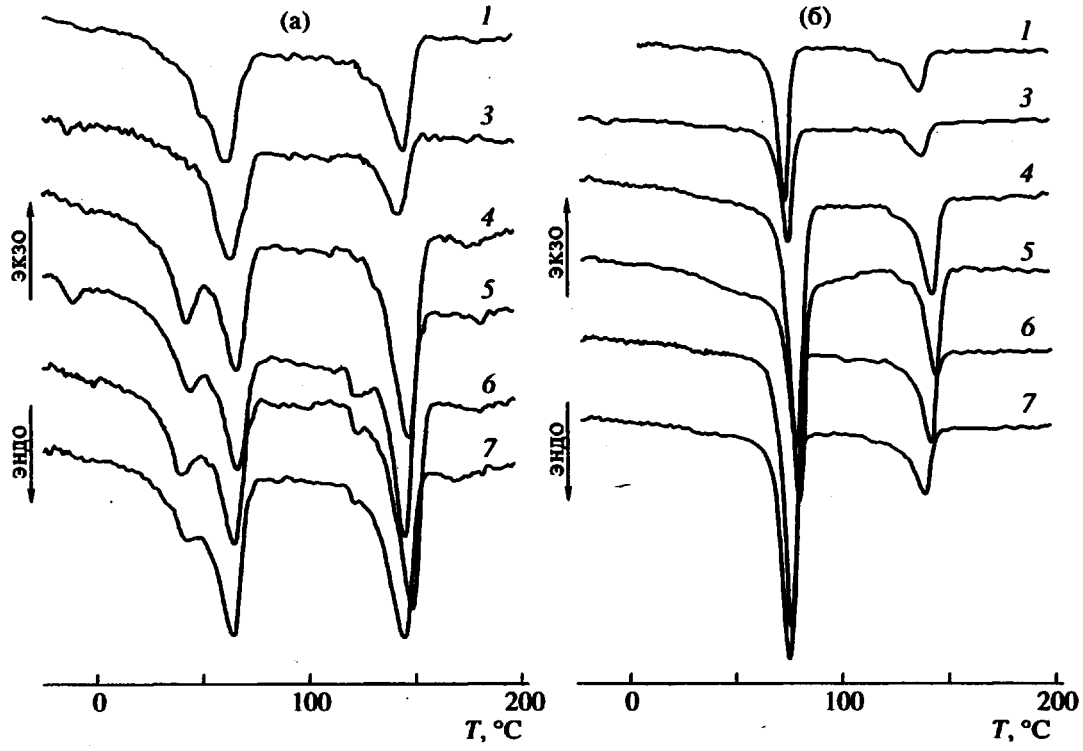


Рис. 3. Термограммы ДСК, полученные при первом (а) и втором (б) нагревании синтезированных образцов полибутадиена. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 4.

[7], основным выводом которой является утверждение о том, что ПБ с насцентной структурой имеет трехфазное строение. Помимо обычных кристаллической и аморфной фазовых составляющих насцентный полимер содержал низкотемпературную форму мезофазы. Именно с наличием последней и связан дополнительный эндопик, локализованный при ~40°С и отвечающий переходу низкотемпературной формы в высокотемпературное мезоморфное состояние.

В настоящей работе в отличие от публикации [7] имеется возможность проанализировать с данной точки зрения широкий спектр образцов ПБ различного состава. Действительно, значительное содержание 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев в макромолекуле может привести к независимой кристаллизации той или иной фракции при условии, если синтезированный полимер представляет собой смесь *цис*-, *транс*-, 1,2-гомополимеров или указанные звенья входят в состав единой макромолекулы в виде достаточно протяженных блоков.

Таблица 5. Температуры и теплоты переходов, регистрируемых на термограммах ДСК образцов ПБ при первом (числитель) и втором (знаменатель) нагревании

Образец, №	*T*, °С	*Q*, кДж/г	*T*, °С	*Q*, кДж/г	*T*, °С	*Q*, кДж/г
	первый эндоэффект		второй эндоэффект		третий эндоэффект	
1	42/–	15/–	62/73	40/62	146/137	34/29
2	–/54	–/68	–/91	–/7	–/138	–/52
3	43/–	13/–	64/74	40/53	143/138	25/17
4	43/–	18/–	67/78	25/73	148/143	38/34
5	44/–	20/–	66/79	22/80	146/144	42/34
6	40/–	19/–	65/75	30/80	149/142	48/31
7	43/–	13/–	64/74	37/72	145/139	40/32

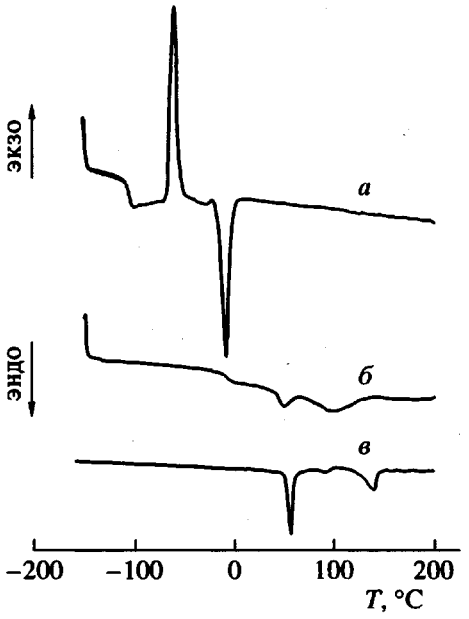


Рис. 4. Термограммы ДСК, полученные при нагревании 1,4-*цис*- (*а*), 1,2- (*б*) и 1,4-*транс*-гомополимеров (*в*).

Следует отметить, что распределение 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев в макромолекулах ПБ возможно также по случайному закону, что означает наличие в синтезируемом материале цепей статистического сополимера. При этом некоторая доля "инородных" звеньев может входить в моноклинную кристаллическую решетку 1,4-*транс*-ПБ в качестве дефектов, приводя к увеличению параметров элементарной ячейки, аналогично тому, как это наблюдалось для статистических сополимеров на основе ПЭ [12]. Однако межплоскостные расстояния *d*, оцененные нами по основному рефлексу (200) моноклинной кристаллической фазы (табл. 4), в пределах точности эксперимента (±0.002 нм) одинаковы для всех исследованных образцов и составляют значение 0.398 нм, что совпадает с соответствующей величиной для полностью регулярного полимера [13]. Таким образом, хотя существование цепей статистических сополимеров в синтезированных образцах и возможно, сокристаллизации 1,4-*транс*-, 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев в кристаллической решетке ТПБ не наблюдается.

С целью проверки высказанных выше предположений в качестве систем сравнения нами были использованы два образца регулярных гомополимеров, содержащие 95 мас. % 1,4-*цис*-звеньев и 98 мас. % 1,2-звеньев. Оба ПБ, как оказалось, способны кристаллизоваться. Их ДСК-термограммы приведены на рис. 4. Здесь же представлены ДСК-данные для образца 2 с максимальным содержанием 1,4-*транс*-звеньев (94 мас. %). Как видно, в случае 1,4-*цис*-ПБ (рис. 4, кривая *а*) все термодинамические процессы, а именно, стеклование (−105°С), кристаллизация (−60°С) и плавление (−5°С) происходят в отрицательной области температур. Сравнивая эти данные с ДСК-кривыми для ТПБ (рис. 3а; рис. 4, кривая *в*), можно констатировать, что 1,4-*цис*-полимер не несет ответственности за дублетный характер максимумов в области 30–70°С и ни за какие другие тепловые эффекты при положительных температурах. Между тем, наличие слабых, но регистрируемых эндомаксимумов при −5 ... −10°С для некоторых из исследованных образцов (рис. 3, кривые *3* и *5*) указывает на присутствие небольшой доли кристаллического 1,4-*цис*-полимера в виде независимой фазы в синтезированных на БКС полибутадиенах.

Обработка образца 1 горячим толуолом, в котором, как известно, растворим 1,4-*цис*-ПБ и нерастворим 1,4-*транс*-полимер (а именно таким образом получен образец 2, не содержащий 1,4-*цис*-звеньев вообще), свидетельствует о том, что синтезированный на БКС полимер представляет собой смесь 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-гомополимеров. Версия о блочном строении макромолекул, по крайней мере в отношении 1,4-*цис*-звеньев, таким образом отпадает.

Иная картина наблюдается для 1,2-гомополимера (рис. 4, кривая *б*). Наличие двух эндоэффектов при 49 и 100°С указывает на сложную цепь фазовых превращений при нагревании образца. Первый из двух максимумов вполне может нести ответственность за дублетный характер пиков на кривых ДСК, представленных на рис. 3а. По поводу первого пика необходимо заметить, что, согласно данным работы [7], наличие низкотемпературной формы мезофазы характерно лишь для насцентной структуры ТПБ. При нагревании выше точки плавления и охлаждении материала (образцы 1, 3–7) или при переводе системы в раствор и последующем осаждении (образец 2) дублетный характер низкотемпературного эндомаксимума исчезает (рис. 3б; рис. 4, кривая *в*).

Однако данный факт можно объяснить не только исходя из представлений о метастабильности низкотемпературной формы мезофазы, которая при нагревании и последующем охлаждении переходит в истинно кристаллическое состояние [7], но и наличием блоков или даже независимой фракции 1,2-полимера в системе, представляющей собой механическую смесь соответствующих компонентов. Правда, в этом случае приходится допустить, что в силу каких-то причин 1,2-полимер кристаллизуется лишь в процессе синтеза ТПБ и теряет способность к кристаллизации (возможно, из-за низкой скорости процесса) при охлаждении расплава. Что касается эндоэффекта при 90–100°С (рис. 4, кривая *5*), можно предположить, что этот максимум имеет аналогичное происхождение, что и относительно слабый, но надежно регист-

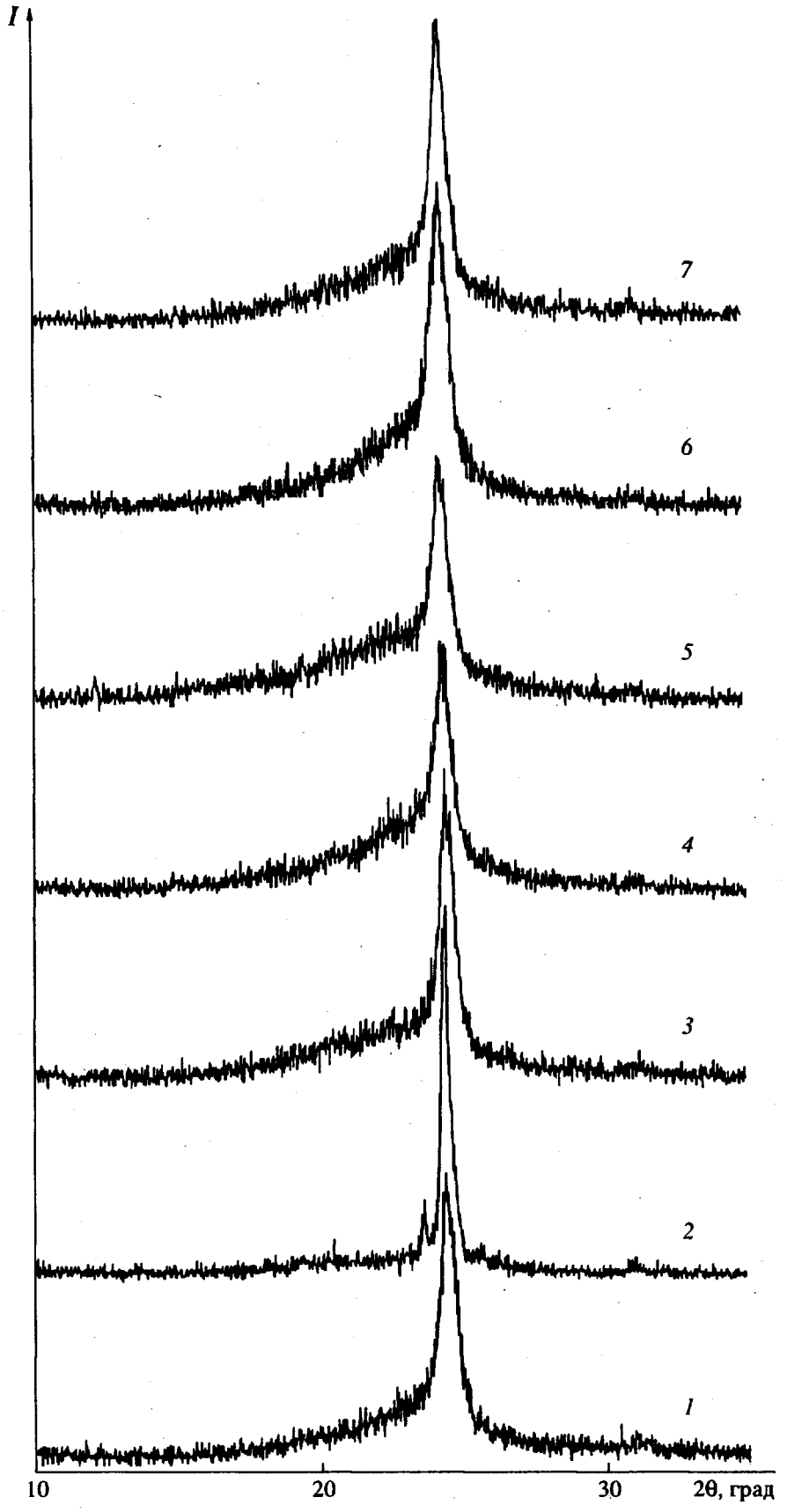


Рис. 5. Рентгенограммы синтезированных образцов, полученные при комнатной температуре. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов в табл. 4.

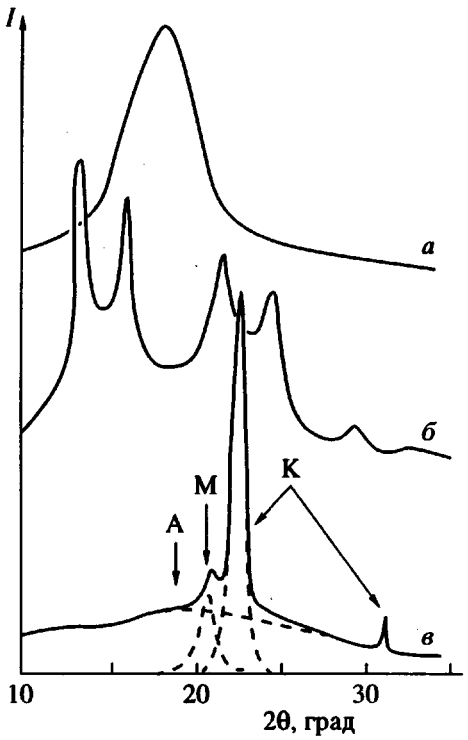


Рис. 6. Рентгенограммы образцов сравнения 1,4-*цис*-гомополимера (*а*), 1,2-гомополимера (*б*) и схематическое изображение трех компонент (А – аморфная, К – кристаллическая, М – мезофаза) рассеяния (*в*) на дифракционной картине 1,4-*транс*-ПБ (образец 2). Все три кривые получены при комнатной температуре.

рируемый эндоэффект на ДСК-термограмме образца 2 (рис. 4, кривая *в*), локализованный при 91°С. Видимо, однозначного заключения о справедливости тех или иных точек зрения на основе анализа лишь ДСК и ИК-спектральных данных сделать невозможно.

Кривые рентгеновского рассеяния, полученные при комнатной температуре в диапазоне дифракционных углов 2θ = 10°–35° для насцентных ТПБ (образцы 1–7) представлены на рис. 5. Качественно все рентгенограммы (за исключением образца 2) подобны друг другу. Основные особенности типичной дифракционной картины насцентной структуры ТПБ показаны схематически на рис. 6, причем за основу взята рентгенограмма образца 4, на которой эти особенности проявляются наиболее ярко.

Согласно данным работы [7], дифракционная кривая является суперпозицией трех картин рассеяния от аморфной, мезоморфной и кристаллической компонент. Степень разрешения мезоморфного пика, занимающего промежуточное угловое положение между основным кристаллическим рефлексом моноклинной сингонии и аморфным гало, определяется содержанием в системе низкотемпературной формы мезофазы. Для исследованных образцов ее доля колеблется от 15 до 30%. Лишь в образце 2 эта фазовая компонента практически полностью отсутствует, что, как упоминалось выше, связано с утратой насцентной структуры материала после его обработки горячим растворителем. Между тем рентгенограмма образца 2 имеет свои специфические особенности, о которых речь пойдет ниже.

На рис. 6 представлены также рентгенограммы образцов сравнения 1,4-*цис*- и 1,2-гомополимеров. Как и следовало ожидать, первый из двух образцов при комнатной температуре находится в аморфном состоянии. Положение максимума аморфного гало $2\theta_{ам}$ ~ 18°, что отличается от аналогичной величины для 1,4-*транс*-гомополимера (2θ ~ 20°) [7]. Учитывая это обстоятельство, а также принимая во внимание тот факт, что содержание 1,4-*цис*-звеньев в исследуемых ПБ не превышает 31%, вкладом в дифракционную картину рассеяния от аморфного 1,4-*цис*-полимера можно пренебречь. Это позволяет сделать вывод о непричастности 1,4-*цис*-ПБ к основным особенностям рентгенограмм синтезированных в данной работе образцов ТПБ.

Что касается 1,2-гомополимера, его рентгенограмма (рис. 6, кривая *б*) содержит ряд брэгговских рефлексов, наличие которых указывает на значительное (~40%) содержание кристаллической фазы в полимере. Наиболее интенсивными являются рефлексы с угловыми положениями 2θ = 13.55°; 16.10°; 21.22° и 23.34°. Между тем, ни одного из этих максимумов не удается зарегистрировать на рентгенограммах образцов 1–7 (рис. 5).

Учитывая относительно малое содержание 1,2-звеньев (6–12 мас. %) в синтезированных ТПБ, а также принимая во внимание, что предел чувствительности рентгеновского метода при определении содержания кристаллического полимера, диспергированного в матрице другого высокомолекулярного соединения, составляет не более 3%, можно утверждать, что кристаллическая фаза 1,2-полимера во всех исследованных системах отсутствует. Следовательно, при трактовке данных ДСК (рис. 3) для ТПБ возможен единственный вывод: дублетный характер низкотемпературных эндоэффектов не может быть связан с наличием кристаллических 1,2- или 1,4-*цис*-полимеров в системе, а объясняется, как это следует из анализа результатов рентгеновских экспериментов, трехфазным строением насцентных порошков ТПБ.

Прямой иллюстрацией сказанного является эволюция дифракционной картины при нагревании насцентного полимера в начальной области температурной шкалы 25–70°С. Эти данные для образца 4 приведены на рис. 7. Можно видеть, что

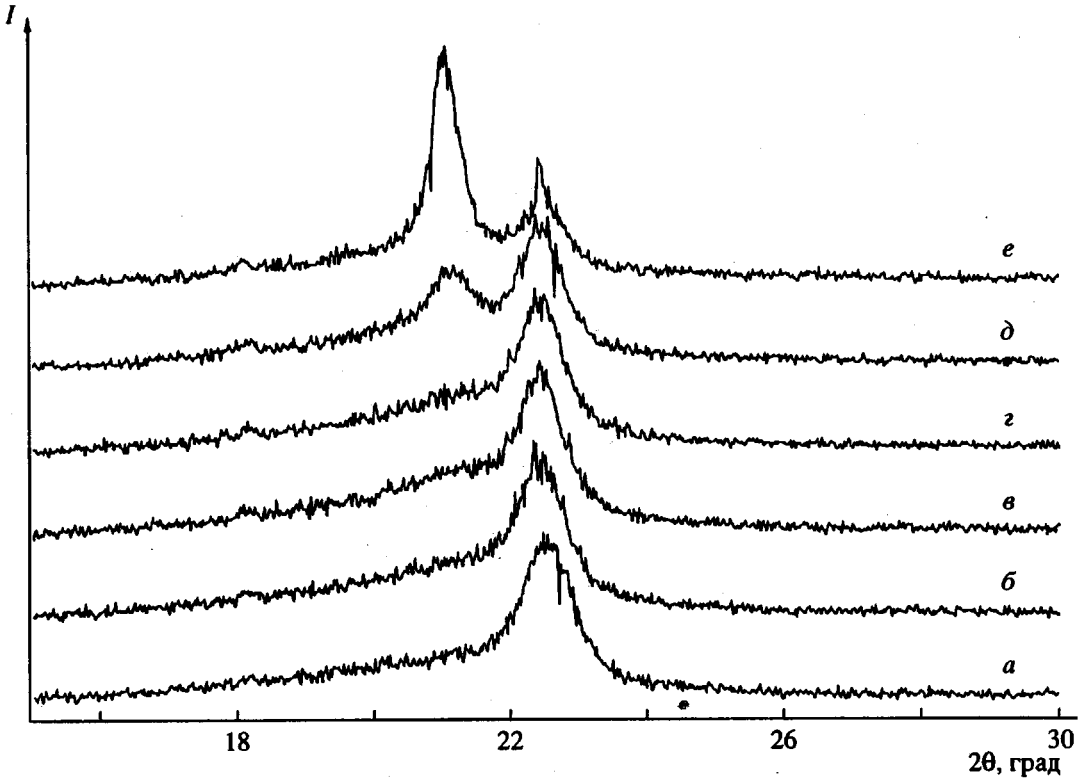


Рис. 7. Рентгенограммы образца 4 с насцентной структурой, полученные при 32 (*а*), 46 (*б*), 50 (*в*), 55 (*г*), 58 (*д*), и 69°C (*е*).

при 58°C, т.е. при температуре, когда первый (низкотемпературный) эндомаксимум уже пройден (рис. 3а), полуаморфный рентгеновский пик (2θ ~ 21°), отвечающий рассеянию на низкотемпературной форме мезофазы, становится хорошо выраженным брэгговским рефлексом. Это означает, что фазовый переход низкотемпературной формы в высокотемпературную завершен. Важно отметить, что кристаллическая фаза при 58°C еще практически не затронута (200-рефлекс, 2θ ~ 22.5°C). Ее трансформация полимера в мезоморфное состояние только начинается, причем процесс станет наиболее интенсивным лишь при 70°C.

Остается открытым вопрос об идентификации промежуточного эндомаксимума на термограмме ДСК образца 2 (рис. 4, кривая *в*) и о специфике его дифракционной картины, упомянутой выше. Действительно, на рентгенограмме ТПБ, содержащего 94 мас. % 1,4-*транс*-звеньев и 6 мас. % 1,2-звеньев, наблюдается надежно регистрируемый рефлекс неизвестного происхождения, локализованный на малоугловом крыле кристаллического максимума 200. Столь хорошее разрешение пика, возможно, связано с высокой кристалличностью полимера (табл. 4) и почти полным отсутствием аморфного гало на кривой рассеяния. "Новый" рефлекс (2θ ≈ 21.8°) по угловому положению является промежуточным между кристаллическим ($2\theta_{200}$ ≈ 22.5°C) и мезоморфным (2θ ≈ 21.3°) максимумами в случае ТПБ и не совпадает ни с одним из перечисленных выше рефлексов кристаллического 1,2-полимера.

Температурная эволюция дифракционной картины образца 2 при нагревании показана на рис. 8. При 50°C отчетливо видно промежуточное положение "нового" пика между мезоморфным и кристаллическим брэгговскими рефлексами ТПБ. При 67°C, когда процесс превращения кристаллической фазы ТПБ в мезоморфную полностью завершен, "новый" рефлекс все еще сохраняет свое положение и имеет ту же интенсивность. И лишь при температуре выше 90°C, при которой на термограмме ДСК (рис. 4, кривая *в*) наблюдается слабый, но отчетливо выраженный эндоэффект, "новый" рефлекс исчезает (рис. 8, кривая *д*). Выше третьего эндомаксимума на ДСК-кривой (рис. 4, кривая *в*) картина рассеяния представляет собой аморфное гало, характерное для расплавов полимеров (рис. 8, кривая *е*).

Важно отметить, что описание фазовых превращений при нагревании образца 2 воспроизводится при охлаждении с соответствующими эффектами переохлаждения на 15–20°C, типичными для гистерезисных явлений при фазовых превращениях первого рода. Анализ литературных данных с целью поиска информации о дополнитель-

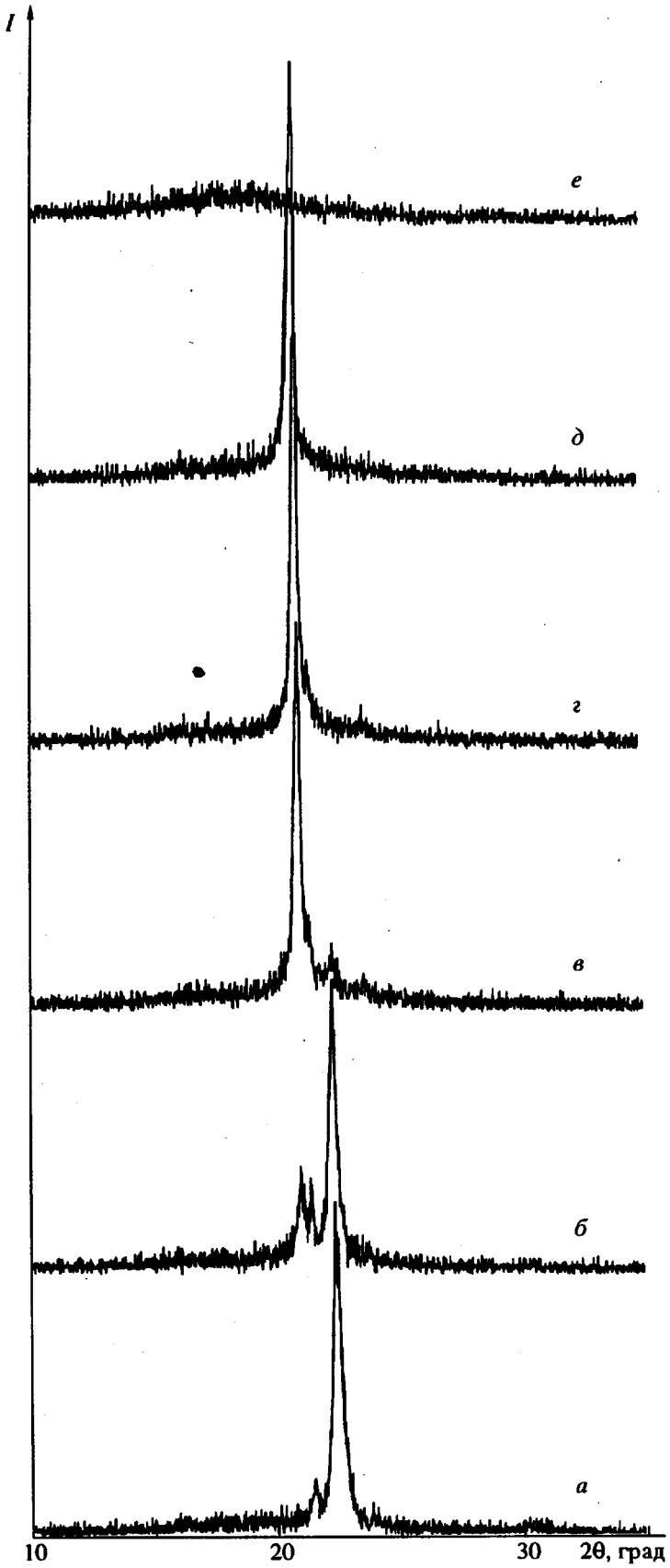


Рис. 8. Рентгенограммы образца 2, полученные при 20 (*а*), 51 (*б*), 60 (*в*), 67 (*г*), 95 (*д*) и 145°C (*е*).

ных полиморфных модификациях ТПБ кроме уже известных моноклинной, кристаллической и псевдогексагональной мезоморфной фазовых компонент, дал отрицательный результат.

К сожалению, структура "новой" фазы при наличии лишь одного брэгговского рефлекса на рентгенограмме идентифицирована быть не может. Таким образом, остается лишь констатировать регистрацию "новой" полиморфной модификации, обнаруженной нами для ТПБ, синтезированного на БСК и обработанного горячим толуолом с целью отмывки фракции полимера, содержащей 1,4-*цис*-звенья. Структура и причины формирования "новой" полиморфы ТПБ остаются на сегодняшний день невыясненными.

Авторы выражают сердечную благодарность Г.Н. Бондаренко и Т.Л. Лебедевой за ИК-спектральные исследования и Ю.Ю. Бит-Геворгизову за определение механических свойств полимеров. Авторы благодарны Л.А. Нехаевой и С.А. Солодянкину за любезно предоставленные образцы, а также Е.И. Тиняковой за полезные консультации и обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mushina E.A., Gavrilenko I.F., Mardanov R., Makhina T.K., Frolov V.M., Krentzel B.A., Podolsky Yu.Ya., Kleiner V.I., Tinyakova E.I.* // VIII Intern. Symp. on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Balatonfured, Hungary, 1995. P. 89.
2. *Мушина Е.А., Габутдинов М.С., Фролов В.М., Кренцель Б.А., Гавриленко И.Ф., Юсупов Н.Х., Черевин В.Ф., Борисова Н.А., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева Ч.Б.* // Пат. 1836388. Россия. 1993.
3. *Мушина Е.А., Габутдинов М.С., Махина Т.К., Лебедева Т.Л., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.Ч., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева Ч.Б., Иванов Л.А., Гавриленко И.Ф.* // Пат. 2001042. Россия. 1993.
4. *Antipov E.M., Mushina E.A., Krentzel B.A., Plate N.A.* // Intern. Symp. on Construction of Measures for Environmental Safety Using Pertormence of Advanced Polymers. Sapporo, Japan, 1995.
5. *Antipov E.V., Artamonova S.D., Samusenko I.V., Pelzbauer Z.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1991. V. 30. № 3. P. 257.
6. *Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипов 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.
7. *Антипов 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.
8. *Mushina E., Bondarenko G., Podolsky Yu., Krentzel B., Frolov V.* // III Intern. Symp. on Polymers for Advanced Technologits. Pisa, Italy, 1995. P. 195.
9. *Антипов Е.М., Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С.* // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 214.
10. *Bautz G., Leute V., Dollhopf W., Haegele P.C.* // Colloid and Polym. Sci. 1981. V. 259. P. 714.
11. *Finter J., Wegner G.* // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 6. S. 1859.
12. *Antipov E.M., Artamonova S.D., Samusenko I.V., Pelzbauer Z.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1991. V. 30. № 3. P. 245.
13. *Rastogi S., Ungar G.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1445.

Peculiarities of the Structure of Some Polydienes and Polyolefins Prepared with Supported Metal-Complex Catalysts

E. M. Antipov*, E. A. Mushina*, I. F. Gavrilenko*, B. F. Shklyaruk*, I. V. Razumovskaya, S. A. Kuptsov**, Yu. Ya. Podol'skii*, and M. S. Gabutdinov*****

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

*** Lenin Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119882 Russia*

**** Kazan' AO Orgsintez, Belomorskaya 1, Kazan', 420051 Tatarstan, Russia*

Abstract—The structure, phase composition, and temperature-mediated behavior of polybutadienes prepared with binuclear metal complex systems immobilized on a solid support were studied. It was found that polybutadienes of nascent structure are a mixture of *trans*-1,4- and *cis*-1,4-homopolymers, whereas 1,2-units are randomly distributed in macromolecules of *trans*-1,4-polybutadiene. It was shown that, in principle, the nascent *trans*-1,4-polybutadiene exhibits a three-phase structure and contains crystalline and amorphous phases and a low-temperature form of the mesomorphic phase component.