

УДК 541.64:547(315.2+538.141)

## ГОМО- И СОПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА, ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АЛЮМОКСАНОВ

© 2000 г. Л. А. Нехаева\*, В. Л. Ходжаева\*, С. А. Купцов\*, В. М. Фролов\*,  
Б. Ф. Шклярук\*, 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 14.10.1999 г.  
Принята в печать 19.01.2000 г.

Методами спектроскопии ИК, ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ДСК и рентгенографических исследований изучена структура, фазовый состав и температурное поведение гомо- и сополимеров бутадиена, изопрена и стирола, полученных на катализитических системах, содержащих соединения переходных металлов и изобутилалюмоксан. Применение катализитической системы  $\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4$  в присутствии изобутилалюмоксана приводит к получению ПБ с содержанием 1,4-транс-звеньев 95%. Катализитические системы на основе соединений кобальта с различным лигандным окружением в сочетании с изобутилалюмоксаном позволяют получать синдиотактический кристаллический 1,2-ПБ с содержанием 1,2-звеньев от 80 до 93% с синдиотактичностью до 75%. На указанных выше катализитических системах кобальта проведена сополимеризация бутадиена с изопреном и стиролом.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание при полимеризации диенов уделяется новым катализитическим системам на основе соединений переходных металлов и алюмоксанов и исследованию структуры и свойств получаемых полимеров [1–4]. В работах [5, 6] нами впервые показано, что катализитическая система на основе тетрабутооксида ванадия и метилалюмоксана (**МАО**) позволяет получать полизопрен с высоким содержанием ненасыщенных боковых групп (96%) и хорошим выходом (90%) в мягких условиях. Процесс полимеризации отличается стабильностью благодаря использованию алюмоксана. Полимеризация осуществляется в растворе толуола при комнатной температуре, концентрации ванадия  $1 \times 10^{-4}$  моль/л и соотношении  $\text{Al} : \text{V} = 10$ . Полученный в указанных условиях с практическими количественным выходом полизопрен имеет характеристическую вязкость 1.7 дл/г. Однако при полимеризации бу-

тадиена на указанной выше катализитической системе получены смешанные ПБ.

Использование вместо алкооксидов ванадия ацетилацетоната ванадия в сочетании с тем же МАО в аналогичных условиях приводит к получению ПБ с содержанием 1,4-транс-звеньев 93% [6] и более [7], а ПИ – с 1,4-цис-/1,4-транс-структурой. В сополимерах изопрена с бутадиеном на указанной катализитической системе полизопрен представлен исключительно в виде 1,4-транс-полимера [8]. В работах [9–11] сообщается, что катализитические системы на основе соединений титана и кобальта в сочетании с МАО позволяют получать 1,4-цис-ПБ с содержанием 1,4-цис-звеньев 95%. Там же приведены результаты исследования структуры, фазового состава и температурного поведения ПБ с помощью методов ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ДСК и РСА. В частности, установлено, что замена МАО на этил- или изобутилалюмоксаны приводит

к образованию 1,2-ПБ; схемы реакций приведены в работе [9].

Настоящая работа является продолжением исследований по выявлению особенностей структуры и свойств полидиенов, полученных с участием новых катализитических систем на основе соединений переходных металлов с различным лигандным окружением и метил-, этил- или изобутилалюмоксанов. Цель исследования состоит в создании на основе одного и того же мономера различных структурных модификаций полидиенов, сравнительном изучении структуры полимеров, полученных гомо- и сополимеризацией диенов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализитической системы*

Синтез  $\text{CoCl}_2 \times 2\text{-нонилфенилфосфита}$  (нф-фосфит) проводили следующим образом. К спиртовому раствору обезвоженного  $\text{CoCl}_2$  приливали стехиометрическое количество нф-фосфита. Некоторое время смесь выдерживали до образования однородного раствора. Затем добавляли небольшое количество толуола, полученную смесь перегоняли в вакууме при комнатной температуре или при небольшом нагревании. При выпадении в колбе соли добавляли спирт и толуол и отгоняли до тех пор, пока соль не перестанет выпадать. Концентрацию кобальта определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA S-1N, в абсорбционном режиме при длине волн 240.9 нм в воздушно-ацетиленовом пламени. Использовали нафтенат кобальта производства ПО “Азот”.  $\text{VCl}_4$  готовили из концентрированного раствора  $\text{VOCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$ . Раствор дозировали в кварцевую трубку, помещенную в печь и нагретую до 250–300°C. Через трубку подавали сильный ток  $\text{Cl}_2$  и  $\text{N}_2$ . На выходе из кварцевой трубы  $\text{VCl}_4$  в  $\text{CCl}_4$  собирали в сборник. Полученный  $\text{VCl}_4$  подвергали фракционной перегонке и собирали фракцию с температурой кипения 152–154°C [12]. Толуол, промытый  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления ненасыщенных соединений, водой до нейтральной реакции, высущенный над  $\text{CaCl}_2$  в течение 24 ч, кипятили над  $\text{Na}$  в течение 5 ч, затем перегоняли в атмосфере азота и хранили над молекулярными ситами. Изобутилалюмоксан готовили прямым гидролизом  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  при соотношении  $\text{AlR}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2$  в растворе толуола, при температуре –14°C и продолжительности реакции 20 ч. Толуол отгоняли вакуумной перегонкой. Использовали бутадиен (99.5%) производства Воронежского завода СК и изопрен Стерлитамакского завода “Каучук”, обработанный дилитийполидивинилом с последующей перегонкой. Мономеры дополнительно осушали пропуска-

нием через колонки с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и хранили над молекулярными ситами.

### *Полимеризация бутадиена*

В стеклянную ампулу в вакууме при –78°C конденсировали 10 мл сухого бутадиена. Затем в токе  $\text{Ar}$  вводили 43 мл сухого толуола, 6 мл толуольного раствора алюмоксана ( $c = 0.065 \text{ м/л}$ ) и 1 мл толуольного раствора соединения переходного металла кобальта ( $c = 0.024 \text{ м/л}$ ) при мольном соотношении  $\text{Al} : \text{Co} = 170$ . Ампулу запаивали и помещали в термостат. Полученный полимер осаждали изопропиловым спиртом. В качестве стабилизатора использовали ионол. Полимер промывали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянной массы.

### *Полимеризация изопрена*

В стеклянную ампулу переконденсировали 10 мл изопрена, далее – как было описано для полимеризации бутадиена.

### *Сополимеризация бутадиена с другими мономерами*

При сополимеризации бутадиена с изопреном сначала конденсировали бутадиен, потом подавали изопрен. Далее процесс вели так же, как при полимеризации, однако загрузка катализатора и растворителя была в 2 раза больше, при сохранении общей концентрации мономеров и катализатора – такой же, как и в случае гомополимеризации. При сополимеризации на ванадиевых катализитических системах концентрация катализатора была на порядок больше  $\text{Al} : \text{V} = 10$ . При использовании дизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ) мольное соотношение  $\text{Al} : \text{Co} = 100$ .

### *Характеристика полимеров*

Характеристическую вязкость полимерных растворов измеряли в толуоле при 30°C, используя вискозиметр Уббелоде [13]. Микроструктуру полимеров оценивали по ИК- и ЯМР-спектрам. ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре “Specord M-80” в диапазоне волновых чисел 4000–200  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде пленок из раствора в бензоле и таблеток с KBr. Для качественного анализа сополимеров и изомерного состава гомополимеров использовали аналитические полосы: 1375 ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ), 990, 910 ( $-\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 967 (*транс*- $\text{CH}=\text{CH}-$ ), 840 [ $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ], 735 (*цик*- $\text{CH}=\text{CH}-$ ), 700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_{\text{CH}}$  бензольного кольца). При расчете содержания 1,4-*цик*-изомеров бутадиен-

на по полосе  $735 \text{ см}^{-1}$  в сополимерах с изопреном учитывали вклад слабого поглощения звеньев изопрена в этой области спектра. Количественный анализ состава сополимеров проводили на основе калибровочных данных с применением механических смесей гомополимеров.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц) снимали на ЯМР-спектрометре MSL – 300 "Bruker", 90°-ный импульс, 6.5 мкс, релаксационная задержка 3 с при  $30^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ .

Текстуррентгенограмма получена в рентгеновской камере РКСО (плоская пленка). Источник рентгеновского излучения ИРИС ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Пленку полимера формировали на вальцах при температуре выше температуры плавления с разными скоростями вращения двух валков. В результате чего получается сдвиг и, как следствие, ориентирование материала.

Термодинамические характеристики полимеров 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 и изопрена в присутствии соединений кобальта и ванадия с различными добавками и без них в сочетании с изобутилалюмоксаном. Как оказалось, структура полимеров зависит от типа металла и его лигандного окружения. При использовании фосфитных солей кобальта был получен 1,2-ПБ с  $T_{\text{пл}} = 211^\circ\text{C}$ . Выход полимера достигает 90%, содержание 1,2-звеньев – более 79%. Подобные ПБ получены с помощью  $\pi$ -аллильных комплексов кобальта и этилалюмоксана или  $\text{CS}_2$  [14].

Применение нафтената кобальта с добавками трифенилfosfina в сочетании с изобутилалюмоксаном позволило получить растворимый синдиотактический кристаллический 1,2-ПБ с  $T_{\text{пл}} = 105^\circ\text{C}$ . Полимеризация изопрена на указанных катализитических системах приводит к образованию 3,4-полиизопрена. С помощью  $\text{VCl}_4$  с добавками  $\text{TiCl}_4$  в сочетании с изобутилалюмоксаном был получен 1,4-транс-ПБ с высокой концентрацией 1,4-транс-звеньев. Присутствие в катализитической системе добавок Li не оказывает существенного влияния на структуру полимера.

Тетраизопропоксид ванадия в присутствии изобутилалюмоксана позволяет получить 3,4-полиизопрен с содержанием 3,4-звеньев 63–65%, в

котором кроме того имеется около 30% 1,2-звеньев; таким образом, суммарное количество боковых групп в образцах составляет 90–95%. ПБ, синтезированные на этой катализитической системе, имеют смешанную структуру.

В ИК-спектре полиизопрена, синтезированного с помощью фосфитных солей кобальта и изобутилалюмоксана, присутствуют полосы 3,4-изомера – 889, 3070, 1780  $\text{cm}^{-1}$ . Наряду с ними наблюдается слабая полоса 1,2-изомера при  $910 \text{ cm}^{-1}$ , а также полосы 1,4-изомеров – 840 и  $1140 \text{ cm}^{-1}$ . Полоса  $840 \text{ cm}^{-1}$  состоит из полос при  $837$  и  $843 \text{ cm}^{-1}$ , относящихся к колебаниям в *цис*- и *транс*-изомерах соответственно; полоса  $1140 \text{ cm}^{-1}$  характерна для изолированных звеньев 1,4-изомера [15]. Полученный полимер является в основном 3,4-полиизопреном (78%), включающим изолированные звенья 1,4 (17%) и 1,2-изомеров (табл. 1).

ИК-спектры образцов ПБ, синтезированных с помощью фосфитных солей кобальта и нафтената кобальта с добавками трифенилфосфина в присутствии изобутилалюмоксана, характеризуются интенсивными полосами 1,2-изомера – 680, 910, 998, 1346, 1418, 1640, 1830, 3010, 3075  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре присутствуют также полосы, вызванные колебаниями 1,4-*цис*-изомера – 740, 1408 и  $1658 \text{ cm}^{-1}$ , и очень слабая полоса 1,4-*транс*-изомера при  $967 \text{ cm}^{-1}$ . В спектрах образцов ПБ, полученных на двух катализитических системах, наблюдаются отличия, определяющиеся различием в изомерном составе (табл. 1).

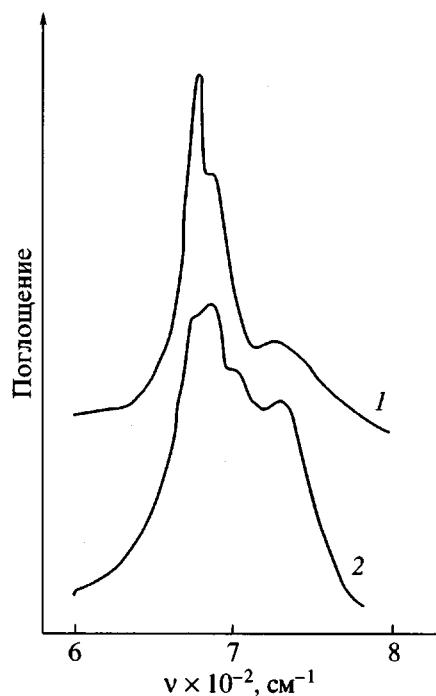
На рис. 1 представлены фрагменты спектров образцов ПБ в области полосы  $680 \text{ cm}^{-1}$ , чувствительной к стерическому строению полимера. Как видно, в спектре ПБ, полученного с фосфитами кобальта, эта полоса имеет подмаксимумы при  $668$  и  $676 \text{ cm}^{-1}$  примерно равной интенсивности, а также более слабый максимум при  $696 \text{ cm}^{-1}$ . В соответствии с теоретическими и экспериментальными данными для ПБ стерически однородного строения полоса  $668 \text{ cm}^{-1}$  относится к синдио-, полоса  $676 \text{ cm}^{-1}$  – к гетеро- и изо-, а полоса  $696 \text{ cm}^{-1}$  к изотактическим конфигурациям 1,2-ПБ [16]. Предполагая равенство коэффициентов экстинкции этих полос, можно считать, что в последовательностях 1,2-звеньев представлены преимущественно синдио- и гетеротактические и в меньшей степени изотактические структуры. ПБ, полученный на катализитической системе  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{ PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$ , характеризуется более однородным стерическим строением: полоса  $668 \text{ cm}^{-1}$  имеет высокую интенсивность,

**Таблица 1.** Полимеризация сопряженных диенов с помощью каталитических систем, содержащих соединения Co и V в сочетании с изобутилалюмоксантами ( $T_c = 20^\circ\text{C}$ , время реакции 20 ч)

Соединение переходного металла	Мономер	Добавка	[Мономер], моль/л	$[M_t] \times 10^3$ , моль/л	Мольное соотношение – Al : Mt	Мольное соотношение добавка : катализатор	Структура полимеров				[η], дл/г	
							1,2	3,4	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>		
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{-нф-fosfит}$	Бутадиен	–	2.2	1.0	130	–	79.0	–	20.0	–	2.10	
	Изопрен*		2.0	1.0	130	–	5.0	78.0	17.0**	–	3.40	
Серия А том 42 № 8 2000	$\text{Co(нафтенат)}_2/\text{PPh}_3$	Бутадиен	$\text{PPh}_3$	2.2	0.4	130	2.0	93.4	–	4.0	2.6	0.95
	$\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4$	Бутадиен	$\text{TiCl}_4$	2.4	4.0	10	0.05	6.0	–	–	94.0	Не растворяется
	$\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{CpLi}$	Бутадиен	$\text{TiCl}_4$	2.4	4.0	10	0.05	4.5	–	–	95.5	Не растворяется
			$\text{CpLi}$				1.0					
	$\text{V}(\text{OPr-изо})_4$	Бутадиен	–	2.0	1.0	53	–	70	–	30	–	2.60
		Изопрен	–	1.0	1.0	10	–	30	66	4	–	0.90

\* Время реакции 68 ч.

\*\* Суммарное содержание 1,4-изомеров.



**Рис. 1.** Фрагменты ИК-спектров ПБ:  
1 –  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$ ,  
2 – динонилфосфит кобальта/изобутилалюмоксан.

полоса  $676 \text{ см}^{-1}$  значительно слабее, тогда как полоса  $696 \text{ см}^{-1}$  – практически отсутствует.

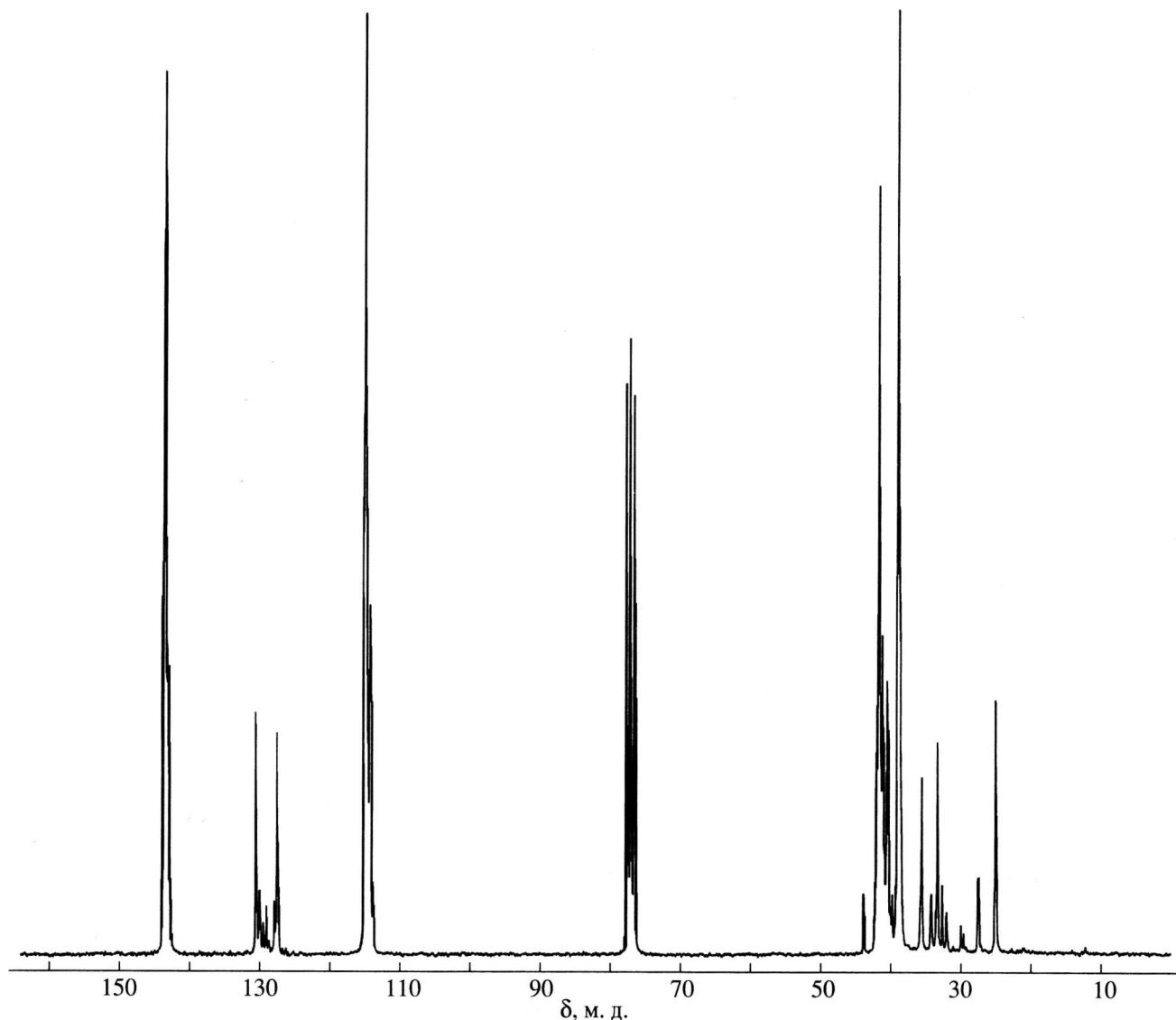
В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2) этого образца имеются интенсивные сигналы при 143.0496 м.д. ( $-\text{CH}=$  в 1,2-ПБ), при 114.6968 м.д. ( $=\text{CH}_2$  в синдиотактическом 1,2-ПБ) [17], 38,8143 м.д. ( $-\text{CH}_2-$  в 1,2-ПБ) и ряд сигналов в области 25.0033 – 34.5062 м.д., относящихся к  $-\text{CH}-$  в 1,2-ПБ. Кроме того, спектр содержит группу сигналов с центром при 114.1991 м.д. ( $=\text{CH}_2$  в гетеротактическом 1,2-ПБ) и слабые сигналы при 27.4452 м.д. ( $-\text{CH}_2-$  в 1,4-*цис*-ПБ), 32.4065 м.д. ( $-\text{CH}_2-$  в 1,4-*транс*-ПБ), 113.7169 м.д. ( $=\text{CH}_2$  в изотактическом 1,2-ПБ). По оценке соотношения интенсивностей сигналов можно заключить, что образец состоит из синдиотактического 1,2-ПБ (74.6%), гетеротактического 1,2-ПБ (15.9%), изотактического 1,2-ПБ (2.2%), *цис*-1,4-ПБ (4.4%) и *транс*-1,4-ПБ (2.9%) структурных модификаций.

На рис. 3 представлена текстуррентгенограмма данного образца, находящегося в одноосно-ориентированном состоянии. Сопоставление картины рассеяния с данными, приведенными в работах [18, 19], показало, что рентгенограмма синтезиро-

ванного полимера не содержит дифракционных рефлексов, характерных для изотактического 1,2-ПБ. В пределах ошибки эксперимента кристаллическую структуру указанного выше образца можно отнести к синдиотактической: ромбическая сингония, с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.16 \text{ \AA}$ .

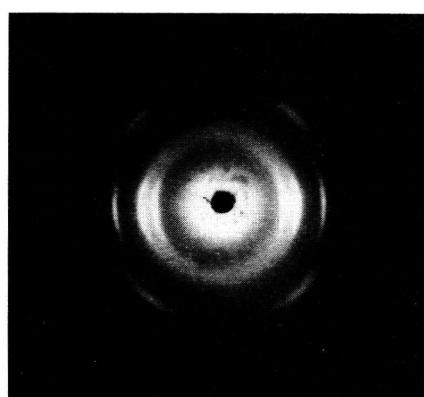
Термограмма ПБ, полученного на катализитической системе  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$  (кривая 1) и образца сравнения (кривая 2), подробно описанного в работе [9], приведена на рис. 4. ПБ, полученный с помощью нафтената кобальта с добавками трифенилфосфина и изобутилалюмоксана с содержанием 1,2-звеньев 93%, обладает, как уже отмечалось, высокой склонностью к кристаллизации (рис. 3). Как видно из термограммы, образец 1 практически полностью идентичен образцу сравнения производства фирмы “Japan Synthetic Rubber” как в отношении температурного поведения – идентичность температуры стеклования и двух областей фазовых переходов, так и в отношении степени кристалличности обоих материалов (тепловые эффекты в обоих случаях практически одинаковы). Учитывая, что, согласно данным работы [9], образец сравнения является регулярным 1,2-синдио-гомополимером с кристалличностью 24%, можно заметить, что синтезированный в данной работе полимер (образец 1) обладает теми же структурными характеристиками. Увеличение доли синдиотактических структур в последовательностях 1,2-звеньев ПБ при переходе от катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \times 2 \text{НФ-фосфит}/\text{изобутилалюмоксан}$  к системе  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$ , по-видимому, связано с большей электронной плотностью на атоме кобальта во второй системе.

ИК-спектры образцов ПБ, полученных на катализитических системах  $\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4$  и  $\text{VCl}_4/\text{LiCl}_4$  с добавками Li в сочетании с изобутилалюмоксантами, идентичны. Интенсивная полоса  $967 \text{ см}^{-1}$  вызвана внеплоскостными колебаниями атомов водорода в группе *транс*- $\text{HC}=\text{CH}-$ . Ряд полос средней интенсивности ( $440$ ,  $772$ ,  $1053$  и  $1235 \text{ см}^{-1}$ ) свойственен кристаллической модификации *транс*-1,4-ПБ; полосы  $1308$  и  $1355 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие аморфную фазу, имеют очень слабую интенсивность, что указывает на высокую кристалличность синтезированного материала. Отношения интенсивности полос кристалличности к интенсивности полосы  $967 \text{ см}^{-1}$  имеют равные значения для обоих образцов. В спектре присутствуют также полосы 1,2-изомеров ПБ ( $908$ ,  $990$ ,  $1640$ ,  $3080 \text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения, соответствующие *цис*-1,4-изомеру ПБ, практически отсутствуют. Содержание



**Рис. 2.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  полибутилена, полученного на катализитической системе  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$ .

1,2-изомеров в обоих образцах составляет 4.5 и 6% (табл. 1). Таким образом, оба полимера представляют собой ПБ с высоким содержанием 1,4-звеньев в *транс*-конфигурации (95%). Образование 1,4-*транс*-ПБ на системе  $\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4$  можно объяснить присутствием только хлоридных лигандов в  $\text{VCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$ , которые понижают электронную плотность на металле. В результате для координации диена с металлом не требуется перехода термодинамически более стабильной *транс*-формы бутадиена в *цис*-форму. В то же время известно, что наличие цикlopентадиенильного кольца в  $\text{CpTiCl}_3$  или в  $\text{CpVCl}_3$  приводит к *цис*- $\eta^4$ -координации нового мономера с образованием 1,4-*цис*-ПБ [1, 4].



**Рис. 3.** Текстуррентгенограмма ПБ, полученного на катализитической системе  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$ .

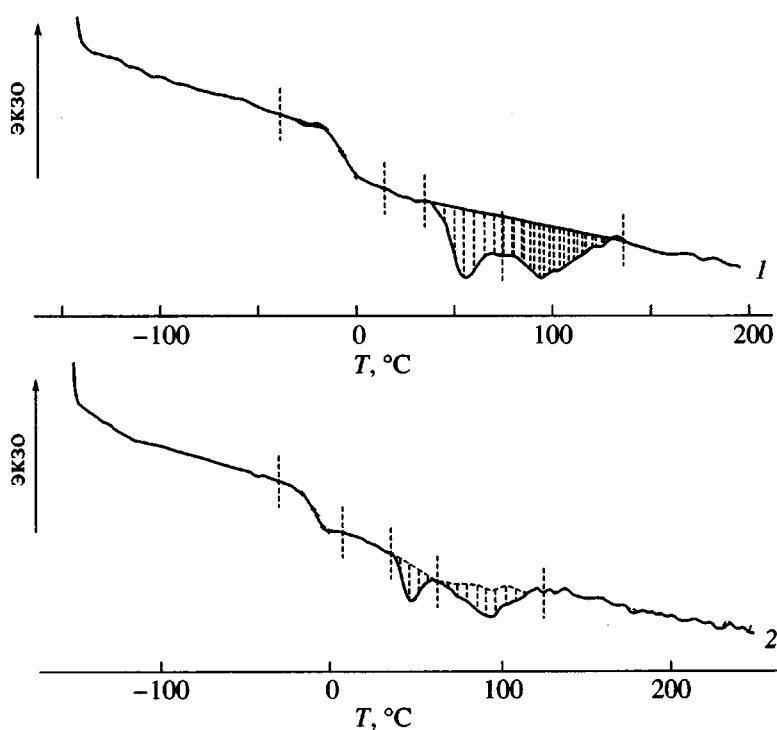


Рис. 4. Термограммы 1,2-ПБ: 1 – синтезирован на катализитической системе:  $\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \times 2 \text{PPh}_3$ /изобутилалюмоксан, 2 – образец сравнения фирмы “Japan Synthetic Rubber”.

В табл. 2 приведены результаты сополимеризации бутадиена, изопрена и стирола. Спектры сополимеров характеризуются в основном колебаниями звеньев 1,2-изомеров бутадиена и 3,4-изомеров изопрена с включением изолированных 1,4-изомеров изопрена. Как установлено, при общем соответствии спектральной картины сополимеров спектрам

механических смесей гомополимеров аналогичного состава существенные отличия проявляются в области  $680 \text{ cm}^{-1}$ . Из рис. 5 следует, что при уменьшении содержания бутадиена происходит перераспределение интенсивностей полос – уменьшение интенсивности полосы синдио- ( $668 \text{ cm}^{-1}$ ) и увеличение интенсивности полосы гетеротактической

Таблица 2. Состав мономерных смесей и сополимеров бутадиена

Катализитическая система	Состав мономерной смеси, мол. %	Состав сополимера, мол. %		
		бутадиен	изопрен	стирол
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{-нф-фосфит}/\text{изобутилалюмоксан}$	Бутадиен : изопрен = 1 : 1	64	36	–
	Бутадиен : изопрен = 2.5 : 1	80	20	–
	Бутадиен : изопрен = 3.3 : 1	83	17	–
	Бутадиен : стирол = 2.33 : 1	87	–	13
	Бутадиен : изопрен : стирол = 2.35 : 1 : 1	88	6	6
	Бутадиен : изопрен = 3 : 1	92	8	–
$\text{Co}(\text{нафтенат})_2 \cdot 2 \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$	Бутадиен : изопрен = 10 : 1	98	2	–

структуры ( $676 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, в блоках 1,2-последовательностей бутадиена содержание синдиотактических структур по сравнению с гетеротактическими и изотактическими уменьшается по мере уменьшения содержания бутадиена в сополимере, причем значительное уменьшение синдиотактических структур наблюдается уже при введении в полимерную цепь 12% изопреновых звеньев.

Другое отличие спектров сополимеров от спектров механических смесей гомополимеров связано с изменением изомерного состава звеньев бутадиена и изопрена. Рассчитанное по ИК-спектрам механических смесей гомополимеров различного состава содержание изомеров соответствует содержанию изомеров бутадиена и изопрена в гомополимерах, тогда как в сополимерах имеет место увеличение числа 1,2-звеньев бутадиена и 3,4-звеньев изопрена и уменьшение содержания звеньев 1,4-*цис*-бутадиена и 1,4-звеньев изопрена.

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Из них следует, что в сополимерах бутадиена с изопреном содержание 1,4-*цис*-звеньев бутадиена уменьшается более, чем вдвое при введении в полимерную цепь 36% изопреновых звеньев, изомерный состав которых претерпевает аналогичные изменения. Концентрация 1,4-звеньев изопрена уменьшается от 17% в полизопрене до 8.5% в сополимере при содержании изопрена 17%. Кроме того, перераспределение изомеров бутадиена в сторону более однородного состава с преимущественно 1,2-строением звеньев имеет место и при введении в полимерную цепь 13% звеньев стирола, а также в равном количестве двух сомономеров – стирола и изопрена.

Полоса внеплоскостных скелетных колебаний бензольного кольца в области  $540 \text{ см}^{-1}$ , чувствительная к стереорегулярности и длине блоков в спектрах образцов сополимеров бутадиена со стиролом, а также бутадиена с изопреном и стиролом, имеет сложный размытый контур с подмаксимумами при  $560$ ,  $550$  и  $540 \text{ см}^{-1}$ . Первая из этих полос относится к изолированным звеньям стирола, вторая – к блокам из 4–5 стирольных звеньев, третья – к блокам из пяти и более звеньев. Последняя полоса характерна для атактического полистирола.

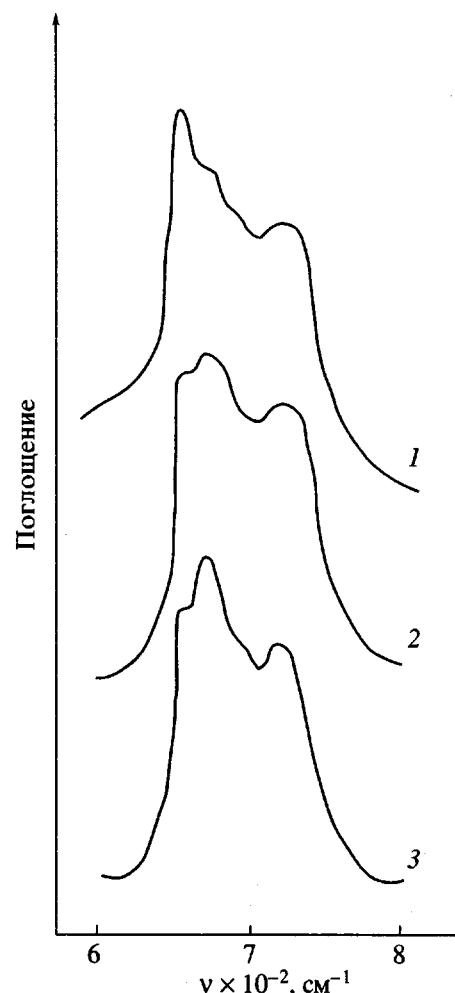


Рис. 5. Фрагмент ИК-спектра ПБ (1) и сополимеров бутадиена с изопреном с содержанием звеньев бутадиена 67 (2) и 83% (3).

Ниже приводятся основные результаты проведенного исследования.

Гомополимеры, полученные на катализитических системах  $\text{CoCl}_2 \times 2\text{-нф-фосфит}/\text{изобутилалюмоксан}$  и  $\text{Co(нафтенат)}_2 \times \text{PPh}_3/\text{изобутилалюмоксан}$  имеют преимущественно 1,2-строение (ПБ) с небольшим содержанием 1,4-звеньев и 3,4-строение (полизопрен) с включением малого количества изолированных 1,4- и 1,2-звеньев.

Применение катализитической системы  $\text{VCl}_4/\text{TiCl}_4$  в сочетании с изобутилалюмоксандом приводит к получению ПБ, макромолекулы которого содержат 95% 1,4-*транс*-звеньев. При замене в катализитической системе  $\text{CoCl}_2 \times 2\text{-нф-фосфита}$  на  $\text{Co(нафтенат)}_2$  с добавками трифенилфосфина увеличивается содержание синдиотактических структур в последовательностях 1,2-звеньев бутадиена.

**Таблица 3.** Структура гомо- и сополимеров бутадиена и изопрена, синтезированных на катализитической системе  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{-нф-fosfif}/\text{изобутилалюмоксан}$

Состав, мол. %			Содержание изомеров, мол. %					
бутадиен	изопрен	стирол	бутадиена			изопрена		
			1,2	1,4-транс-	1,4-цис-	3,4	1,4*	1,2
100	0	0	70	1	29	—	—	—
0	100	0	—	—	—	78	17	5
83	17	0	74	2	24	90	8.5	—
80	20	0	77	1	22	90	10	—
64	36	0	87	1	12	90	10	—
87	0	13	79	5	16	—	—	—
88	6	6	82	2.5	15.5	—	—	—

\* Суммарное содержание 1,4-цис- и транс-изомеров.

В блоках 1,2-звеньев бутадиена содержание синдиотактических структур уменьшается при сополимеризации с изопреном. Значительное уменьшение наблюдается уже при введении в полимерную цепь 12% звеньев изопрена.

Сополимеры бутадиена с изопреном, синтезированные с помощью фосфитных солей кобальта и изобутилалюмоксана, содержат меньшее количество 1,4-цис-звеньев бутадиена и 1,4-звеньев изопрена, чем соответствующие гомополимеры, т.е. характеризуются более однородным изомерным составом, представленным в основном 1,2-изомерами бутадиена и 3,4-изомерами изопрена. Еще большее уменьшение содержания 1,4-цис-изомеров бутадиена наблюдается в сополимерах бутадиена со стиролом, а также с изопреном и стиролом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Porri L., Ricci G., Giarusso A.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 519.
2. *Taube R.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. 1999. P. 531.
3. *Zambelli A., Grassi A., Longo P.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 548.
4. *Ikai S., Suzuki M., Tsujimoto N., Iwamoto Y., Yuasa S., Yamashita J., Murakami M., Kai Y., Yano T.* // Metalor-
- ganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 558.
5. Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Волков Л.А., Корнеев Н.Н., Храпова И.М., Вышинская Л.И., Корнева С.Р. // Пат. 2056440 Россия. 1996.
6. Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Рыков С.В., Ходжаева В.Л., Антипов Е.М., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 594.
7. Ricci G., Italia S., Porri L. // J. Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 4. P. 1389.
8. Ricci G., Porri L. // Proc. Int. Symp. On Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Hamburg, 1998. P. 65.
9. Нехаева Л.А., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1939.
10. Нехаева Л.А., Бондаренко Г.Н., Кренцель Б.А., Гавриленко И.Ф., Фролов В.М., Вышинская Л.И., Тихомирова И.А., Коноваленко Н.А. // Тез. докл. Рос. конф. "Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов". Черноголовка, 1998.
11. Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Krentsel B.A., Frолов V.M. // Proc. Int. Symp. on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Hamburg, 1998. P. 54.

12. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. С. 1514.
13. Danusso F., Morgalin G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. № 156. P. 475.
14. Ricci G., Italia S., Porri I. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 10. P. 305.
15. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
16. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
17. Elgert K.-F., Quack G., Stutz B. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 6. S. 1955.
18. Natta G., Corradini P. // J. Polym. Sci. 1956. V. 20. № 95. P. 251.
19. Natta G., Corradini P., Bassi I.W. // Rend. Acad. Naz. Lincei. 1957. Ser. 8. V. 23. P. 363.

## Homo- and Copolymerization of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Catalytic Systems Based on Transition-Metal Compounds and Aluminoxanes

L. A. Nekhaeva\*, V. L. Khodzhaeva\*, S. A. Kuptsov\*, V. M. Frolov\*, B. F. Shklyaruk\*,  
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 homo- and copolymers of butadiene, isoprene, and styrene synthesized with the catalytic systems composed of transition-metal compounds and isobutylaluminoxane were studied by IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, DSC, and X-ray diffraction analysis. It was shown that a  $\text{VCl}_4\text{--TiCl}_4$  catalytic system combined with isobutylaluminoxane yields PB containing 95% *trans*-1,4 units. The catalytic systems derived from cobalt compounds with the varying ligand environment when combined with isobutylaluminoxane make it possible to prepare syndiotactic crystalline 1,2-PB containing 80–93% 1,2 units and having a syndiotacticity of up to 75%. The above cobalt catalytic systems were employed to initiate copolymerization of butadiene with isoprene and styrene.