

# Высокомолекулярные соединения

## Серия С\*

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2002, том 44, № 12, с. 2251–2292

УДК 541.64:547.315

### 1,4-транс-ПОЛИДИЕНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ<sup>1</sup>

© 2002 г. И. Р. Муллагалиев, Ю. Б. Монаков

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

Рассмотрены данные по *транс*-полимеризации сопряженных диенов (бутадиена, изопрена, *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена, хлоропрена) по радикальному, ионному и ионно-координационному механизмам. Проанализированы факторы, способствующие формированию 1,4-*транс*-структур в макромолекулах полидиенов. Наибольшее внимание уделено катализаторам типа Циглера–Натта: влиянию природы соединений переходного и непереходного металлов, условий приготовления катализитических комплексов и полимеризации на активность и *транс*-стереоспецифичность катализаторов, а также на молекулярные характеристики образующихся полидиенов. Рассмотрены структуры активных центров циглеровских катализитических систем и предполагаемые механизмы *транс*-регулирования. Показана взаимосвязь между природой мономера и свойствами полидиенов. Приведены области применения *транс*-полимеров бутадиена, изопрена, пиперилена и хлоропрена.

#### ВВЕДЕНИЕ

Известные до циглеровского катализа методы полимеризации и сополимеризации сопряженных диенов не открывали возможности существенно влиять на микроструктуру полимеров и регулярность присоединения звеньев. Например, при радикальном инициировании в полидиенах преимущественно образуются 1,4-*транс*-звенья, количество которых можно несколько увеличить путем понижения температуры полимеризации [1]. Однако образующиеся полимеры не имеют таких необходимых молекулярных характеристик, как отсутствие разветвленности, большая ММ и строгая регулярность присоединения типа “голова–хвост”.

Отличительной особенностью катионной полимеризации диенов является участие внутренних двойных связей полимерной цепи в актах полимеризации, что приводит к циклическим звеньям и меж-

молекулярным спивкам. Поэтому полимеры имеют пониженное содержание ненасыщенных фрагментов (50–70% от теоретического), которые в основном состоят из 1,4-*транс*-структур [1, 2].

До работ Циглера и Натта была хорошо изучена полимеризация диенов под влиянием органических производных щелочных металлов, но и она не нашла широкого применения в плане синтеза *транс*-полидиенов [3]. Даже модифицированные анионные катализаторы (так называемые алфиновые) позволяют получать ПБ с содержанием 1,4-*транс*-звеньев не более 70–80% [4–6].

Синтез линейных высокомолекулярных полидиенов с преимущественным содержанием 1,4-*транс*-звеньев и ненасыщенностью, близкой к теоретической, возможен при использовании катализаторов типа Циглера–Натта на основе соединений переходных металлов – *d*-элементов четвертого (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) и пятого (Zr, Rh) периодов периодической системы, а также *f*-элементов – лантанидов [1, 7, 8] в сочетании с металлоорганическими соединениями элементов I–III групп, главным образом алюминийорганическими соединениями (АОС).

Другими катализаторами ионно-координационной полимеризации являются  $\pi$ -аллильные комплексы, оксиды или индивидуальные органические

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33315) и Фонда поддержки научных школ (проект 00-15-97322).

E-mail: monakov@anrb.ru. (Монаков Юрий Борисович).

\* Редакторы: Э.Ф. Олейник, Ю.Б. Монаков, А.Б. Зезин.

Таблица 1. Микроструктура полимеров, полученных при радикальной полимеризации диенов [1]

Диен	<i>T</i> , °C	Содержание звеньев, %			
		1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4
Бутадиен	-35	0	83	17	-
	5	10	72	18	-
	50	21	60	19	-
	100	27	51	22	-
Изопрен	-47	0	86	8	6
	50	8	80	7	5
	100	23	66	5	6
цис-Пиперилен	20		75*	20	5
транс-Пиперилен	20		70*	25	5
2,3-Диметилбутадиен	65		96*	4	-
Хлоропрен	-40	5	94	0.7	0.3
	40	10	86.5	2.5	1

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

соединения переходных металлов и их сочетания с различными активаторами [1]. Но эти системы не получили такого широкого распространения, как циглеровские.

В то же время указанные выше типы инициирования полимеризации используют при промышленном производстве важных полимеров, содержащих в своем составе заметное количество 1,4-транс-полидиеновых звеньев. Из гомополимеров это относится к полихлоропрену, из сополимеров – к бутадиен-нитрильным и бутадиен-стирольным каучукам, которые получают с использованием радикальных инициаторов. Олигомеры пиперилена, содержащие в основном транс-звенья, в широких масштабах производят для лакокрасочной промышленности, используя катионные инициирующие системы. Далее мы рассмотрим гомополимеризацию четырех наиболее важных со-пряженных диенов (бутадиена, изопрена, пиперилена и хлоропрена) в присутствии радикальных, катионных и анионных катализаторов, чтобы показать их возможности в плане формирования транс-структур в полидиенах.

Чтобы отобразить многообразие методов синтеза транс-полидиенов, которые были предложены и развиты в разные годы, мы сочли необхо-

димым представить литературу за продолжительный отрезок времени.

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При радикальной полимеризации диены имеют примерно такой же ряд относительной реакционной способности, как и при анионной: активность мономеров падает в ряду хлоропрен – бутадиен – изопрен – 2,3-диметилбутадиен – циклогексадиен [1]. Характерной особенностью поведения диенов при радикальном инициировании является зависимость микроструктуры полимеров от конформации мономеров в растворе. Известно, что большая часть молекул указанных диенов находятся в трансоидной конформации, особенно при низких температурах [9]. В результате радикальная полимеризация приводит к полидиенам с преимущественным содержанием транс-1,4-звеньев, которое зависит от температуры полимеризации (табл. 1) [1]. Однако температура практически не влияет на содержание 1,2- и 3,4-звеньев.

При полимеризации несимметричных диенов возможно появление структурной неоднородности из-за присоединения мономеров не только по типу “голова–хвост”. Для изопрена вероятности атаки макрорадикала на атомы C<sub>1</sub> и C<sub>4</sub> близки – образуется примерно одинаковое количество 1,2-

и 3,4-звеньев. В случае пиперилена малое количество боковых винильных групп в полимере указывает на присоединение диена к растущей цепи в основном с участием неэкранированного атома C<sub>1</sub>. В поли-2,3-диметилбутадиене содержание 1,2-звеньев очень мало, что, возможно, связано со стericескими затруднениями при вхождении мономера в растущий активный центр (АЦ), содержащий радикал не на конце полимерной цепи.

Таким образом, для получения стереорегулярных полимеров радикальной полимеризацией диенов (кроме хлоропрена) требуются дополнительные координирующие факторы. К ним можно отнести предварительную ориентацию молекул мономеров в канальных комплексах ряда кристаллических соединений (мочевины, тиомочевины, пергидротрифенилена, дезоксихолевой или апохолевой кислот) [10]. Естественно, скорость полимеризации (которую обычно инициируют  $\gamma$ -излучением) и микроструктура полимера зависят от соотношения размеров диена и каналов. Так, в относительно широких каналах дезоксихолевой кислоты бутадиен образует полимер, содержащий 73% 1,4-транс- и 27% 1,2-звеньев. Введение в реакционную среду некоторых низкомолекулярных полярных веществ (ацетонитрила, ацетона, уксусной кислоты или этилацетата) увеличивает содержание 1,4-транс-структур в ПБ, но понижает выход полимера [11]. Этими же авторами изучена полимеризация 2-алкилзамещенных производных бутадиена-1,3 (алкил – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-, втор-, и трет-бутил) в каналах дезоксихолевой и апохолевой кислот [12]. Образуются полимеры с содержанием 1,4-звеньев более 93%. Скорость полимеризации падает с увеличением объема алкильного заместителя в приведенном выше ряду на порядок, одновременно доля 1,4-цис-звеньев увеличивается с 34 до 100%.

В работе [13] координацию бутадиена при радикальной полимеризации осуществляли за счет введения RhCl<sub>3</sub>: варьируя концентрацию последнего от 0 до 0.4%, можно изменить содержание 1,4-транс-звеньев в полимере от 64 практически до 100%. Скорость полимеризации при этом падает в несколько раз, что объяснено некоторым ингибирующим действием соли родия на инициирование процесса. Полагают, что в указанных условиях полимеризация имеет и радикальный и координационный характер.

#### *Полимеризация пентадиена*

Показано, что цис-изомер пиперилена полимеризуется по радикальному механизму быстрее, чем транс-изомер, причем предполагают, что в обоих случаях вхождение мономеров в полимер-

ную цепь происходит из их трансoidной конформации [14]. В то же время выявлена независимость микроструктуры полипентадиена (ППД) от изомерии мономера и от способа полимеризации под действием радикальных инициаторов (в эмульсии, в массе) [14, 15]. Полимеры содержат 56–59% 1,4-транс-, 15–17% 1,4-цис-, 16–20% 1,2-транс-, 7–10% 1,2-цис- и 0% 3,4-звеньев. Неупорядоченность структуры радикального ППД усиливается также за счет наличия разных типов присоединения 1,4-звеньев, для которых установлено следующее распределение диад: 79.9% 1,4–1,4; 13.8% 1,4–4,1 и 6.3% 4,1–1,4 [16]. При радиационном инициировании формируется примерно такая же микроструктура ППД, правда появляется до 3–6% 3,4-звеньев [17].

В ряде случаев полимеризацию смеси цис- и транс-изомеров 1,3-пентадиена рассматривают как своеобразную “сополимеризацию”: так, при эмульсионной полимеризации  $r_{\text{цис}} = 3.6$  и  $r_{\text{транс}} = 0.8$  [7].

Как и в случае бутадиена и изопрена, единственным методом получения высокостереорегулярных 1,4-транс-ППД является инклузионная полимеризация, которую обычно инициируют радиацией, но иногда возможно использование обычных вещественных инициаторов [18]. Специфическая ориентированность молекул диена в каналах, например, мочевины, и подготовленность их за счет этого к полимеризации приводят к тому, что радиационно-химический выход ППД на два порядка выше по сравнению с полимеризацией в массе. В случае бутадиена выше и ММ, а полимер содержит только транс-звенья [19]. Из сопоставления размеров звеньев 1,2-транс-конфигурации и диаметра каналов в комплексах мочевины показана предпочтительность 1,4-транс-звеньев.

Примером заметного влияния на параметры полимера природы канального комплекса является образование только изотактического 1,4-транс-ППД, цепи которого не имеют таких структурных дефектов, как присоединения “голова-голова” и “хвост-хвост” при полимеризации 1,3-транс-пентадиена в каналах пергидротрифенилена [20]. При полимеризации клатратных комплексов дезоксихолевой кислоты с разными изомерами пиперилена цис-мономер дает более стереорегулярный полимер, чем транс-изомер (97 и 91% 1,4-транс-звеньев). Предполагают, что это связано с более сильным ориентирующим действием стенок каналов матрицы на молекулы цис-пиперилена [21]. Действительно, замена дезоксихолевой кислоты на апохолевую, которая образует каналы боль-

ших размеров, приводит к понижению содержания 1,4-*транс*-звеньев в полимере до 85% [18].

На примере *транс*-1,3-пентадиена было впервые установлено, что этот прохиральный диен, включенный в кристаллическую решетку хирального "хозяина" (пергидротрифенилена), образует оптически активный полимер, величина и угол вращения которого зависят от природы обоих компонентов клатратных соединений [22]. Так, при использовании оптически активной апхолевой кислоты полимер из *транс*-изомера имеет большее вращение, чем полимер из *цис*-изомера; в случае дезоксихолевой кислоты полидиены имеют противоположный угол вращения [18, 23].

Возникает вопрос, что индуцирует асимметрический синтез ППД – хиральные радикалы от "хозяина", возникающие при его предварительном  $\gamma$ -облучении, или вся оптически активная матрица в целом? Для выяснения этого вопроса была проведена полимеризация изопрена в каналах оптически активного пергидротрифенилена, затем введен пиперилен, что привело к образованию блок-сополимера. Полизопреновый блок состоит из нехиральных 1,4-*транс*-звеньев с дефектами присоединения типа "голова–голова" и "хвост–хвост" (20–30%), его длина составляет несколько сотен звеньев, что хорошо изолирует блок ППД от хирального фрагмента (пергидротрифенилена) в растущей цепи. Несмотря на это, во втором блоке индуцируется оптическая активность, величина которой совпадает с данными для гомополипиперилена [24]. Отсюда сделан вывод, что стерический контроль при такой полимеризации осуществляется не через посредство химических связей, а целиком является следствием слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между пентадиеном и кристаллической решеткой хирального "хозяина", между которыми нет прямых химических связей. Для этого нового явления предложен термин – индукция через пространство, в противоположность более общему явлению – индукции через связи.

Таким образом, инклюзионную полимеризацию 1,3-пентадиена в предварительно облученном "хозяине" можно рассматривать как топохимически контролируемую реакцию, в которой контроль осуществляется на нескольких различных уровнях: структурном, конфигурационном, конформационном и ориентационном [25].

### *Полимеризация хлоропрена*

Несмотря на рассмотренные выше недостатки, радикальную полимеризацию широко используют в промышленности для получения гомо- или сопо-

лимеров диенов с преимущественным содержанием *транс*-звеньев. Речь идет о бутадиен-стирольном и бутадиен-нитрильном каучуках, полихлоропрене (ПХП). Ограничимся рассмотрением синтеза полихлоропрена, чтобы не выходить за рамки темы обзора, который посвящен *транс*-гомополимерам и *транс*-сополимерам только диенов.

Основной промышленный способ получения хлоропренового каучука – эмульсионная полимеризация по радикальному механизму в присутствии органических и неорганических перекисей, солей металлов переменной валентности, различных окислительно-восстановительных инициирующих систем [26–28].

Для получения линейного ПХП обязательно применение регуляторов ММ, основные передатчики цепи – сера, меркаптаны, алкилксантогендисульфиды [26], часто используют их комбинации [29]. Так, в работе [30] безгелевый ПХП получали эмульсионной полимеризацией хлоропрена в присутствии двух агентов передачи цепи с разной реакционоспособностью. При этом, естественно, расширяется полидисперсность полимера.

Высокая полярность молекулы хлоропрена способствует, во-первых, нахождению мономера преимущественно в трансoidной конформации в момент вхождения в полимерную цепь без дополнительного координирующего (стереорегулирующего) фактора; во-вторых, преобладающей ориентации звеньев в полимере в положении 1,4–1,4 [31]. В то же время, как указано выше, при радикальной полимеризации диенов, в том числе и хлоропрена, повышение температуры снижает содержание 1,4-*транс*-звеньев в полимере. Оптимальной температурой в промышленности считается 40°C; образующийся при этом линейный кристаллический  $\alpha$ -полихлоропрен содержит 85–90% 1,4-*транс*-, 8–12% 1,4-*цис*- и 2–3% 1,2-звеньев [32]. Содержание кристаллической фазы в ПХП, синтезированном при 0, 10, 40 и 55°C, составляет при комнатной температуре соответственно 30, 25, 15 и 8%. Степень кристалличности полимеров, синтезированных в присутствии меркаптанов, как правило, выше, чем у каучуков, полученных с серой и тетраэтилтиурамдисульфидом (тиуром Е).

Имеются многочисленные примеры синтеза и применения жидких хлоропреновых каучуков с концевыми реакционоспособными группами. Основными промышленными методами являются полимеризация хлоропрена в органических растворителях или в водной эмульсии под действием обычных радикальных инициаторов в присутствии передатчиков цепи, но все эти компоненты вводятся в реакционную среду в гораздо больших

количествах, чем при синтезе высокомолекулярного ПХП. В данном случае получают жидкие хлоропреновые каучуки со статистически распределенными функциональными группами, являющимися фрагментами регулятора ММ, инициатора или других компонентов инициирующей системы [33].

Это направление развито в работах [34–37], где показана возможность образования жидких хлоропреновых каучуков под действием систем, состоящих из различных перекисных соединений и алифатических меркаптанов или алкилксантогенсульфида, в массе, эмульсии или в растворе [36].

Впервые меркаптан рассматривали и как компонент окислительно-восстановительной инициирующей системы и как передатчик цепи. Среднечисленную молекулярную массу жидких хлоропреновых каучуков можно изменять в интервале  $(2\text{--}50) \times 10^3$  за счет выбора инициирующей системы и условий полимеризации [37].

Таким образом, радикальный метод полимеризации сопряженных диенов с формированием гомо- и сополимеров с преимущественным содержанием транс-звеньев в диеновой части и хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами достаточно широко представлен в промышленности. В первую очередь это касается эмульсионной радикальной полимеризации.

Забегая вперед, можно отметить, что попытки осуществить стереоспецифическую полимеризацию хлоропрена на комплексных катализаторах не дали положительных результатов, поскольку при этом происходит циклизация звеньев полимера с отщеплением HCl и в результате образуются нерастворимые продукты [31].

## КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Относительная реакционная способность различных диенов в процессе катионной полимеризации возрастает при повышении числа электрононодонорных заместителей или понижении их электроноакцепторности, например в ряду хлоропрен – бутадиен – изопрен – пиперилен – 2,3-диметилбутадиен [38] или в ряду 1-*n*-нитрофенил – 1-*m*-хлорфенил – 1-*n*-хлорфенил – 1-фенил – 1-*n*-метилфенилбутадиен-1,3 [39]. В цепи полидиенов содержатся в основном 1,4-транс-звенья (в линейной части) и практически отсутствуют цис-структуры [40, 41]. Последнее может быть связано как с низкой температурой полимеризации в типично катионных системах, так и с легкостью протекания цис-транс-изомеризации звеньев в полимерной цепи [42]. Полимеризация диенов протекает на любых

катионных катализаторах, например на катализаторах Фриделя–Крафтса, кислотах Льюиса [43], а также при  $\gamma$ -облучении или использовании природных или синтетических алюмосиликатов [38].

Характерной особенностью катионной полимеризации диенов является способность внутренних двойных связей образующихся макромолекул дальше взаимодействовать с катализатором с образованием циклических структур. Это приводит к уменьшению ненасыщенности полидиенов, которая несколько повышается в ряду ПБ (13–70%) – ПИ (15–80%) – ППД (60–90%) [40, 41, 43, 44], что совпадает с относительной активностью этих диенов в полимеризации. Содержание циклических структур уменьшается при понижении температуры полимеризации и увеличении полярности применимого растворителя [45]. Пониженная ненасыщенность может быть связана также с передачей цепи на полимер с образованием разветвлений, а наличие гель-фракции – с формированием макромолекул сшитой или регулярной структуры лестничного типа [43, 46].

Низкая ММ полидиенов при катионной полимеризации обусловлена значительной ролью реакции передачи цепи на мономер (растет с повышением кислотности катализаторов) и растворитель (падает с увеличением полярности последнего) [38]. Это – отличительная особенность катионных процессов от радикальных и анионных.

Изложенное выше показывает несостоятельность использования катионных катализаторов для получения высокомолекулярных и высокостереорегулярных полидиенов, в том числе и 1,4-транс-полимеров. Лишь продукты катионной полимеризации только одного диена (пиперилена) имеют практический интерес, например, как лакокрасочные материалы [38]. Пентадиен-1,3 является наиболее активным мономером, а роль процессов сшивания и циклизации в ходе его катионной полимеризации намного меньше, чем в случае бутадиена, и особенно изопрена, из-за большей стабильности растущего конца макрокатиона [47]. Это положительно сказывается на непредельности ППД.

К преимуществам катионной полимеризации, как метода синтеза олигопиперилена, относятся высокая конверсия мономера и возможность регулирования ММ. Так, высокие скорости полимеризации пиперилена наблюдаются на  $TiCl_4$  с добавками воды в толуоле. ММ продукта 400–1800, ненасыщенность достигает 78%, линейная часть олигопиперилена содержит в основном 1,4-транс- (73%) и 1,2-звенья (20%). Выход, ненасыщенность и ММ меньше в случае цис-изомера пентадиена-1,3

[47, 48]. Содержанием до 95% 1,4-*транс*-звеньев и  $M = 860$  характеризуется олигопентадиен, полученный с помощью  $\text{BF}_3$  [49]. Из смеси изомеров пентадиена-1,3 в присутствии ледяной уксусной кислоты наряду с высшими линейными олигомерами с  $M = 10000\text{--}45000$  (выход 50–60%) образуется около 40% шестичленных циклических димеров [50].

Весьма предпочтительно использование в качестве инициаторов высокоактивных растворимых эфиратов  $\text{AlCl}_3$ , с помощью которых возможно развитие новых технологий производства олигопиперилена с применением трубчатых турбулентных реакторов [51].

В заключение следует отметить, что в зависимости от природы каталитической системы наряду с полимеризацией в смеси изомеров возможна изомеризация *цис*-пентадиена-1,3 в *транс*-изомер (например, под действием фосфорной кислоты) [52].

## АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Относительная активность диенов при анионной полимеризации уменьшается с повышением электронной плотности в системе сопряженных двойных связей мономера при введении соответствующих электронодонорных заместителей. Характерно, что в реакциях роста могут участвовать одновременно несколько типов АЦ, которые значительно отличаются не только своей реакционной способностью, но и регио- и стереоспецифичностью действия. Поскольку динамическое равновесие между центрами зависит от природы аниона, катиона, растворителя и температуры, микроструктура полидиенов весьма чувствительна к строению реагентов и условиям проведения полимеризации [53].

Так, изопрен в углеводородных средах под действием Li образует преимущественно 1,4-*цис*-полимер; использование других щелочных металлов приводит к появлению в ППД 1,4-*транс*- и 3,4-звеньев [53, 54]. Считают, что *транс*-присоединение диенов на щелочных катализаторах происходит на ассоциированных АЦ, в противоположность *цис*-полимеризации [55]. От структуры мономера зависит не только скорость полимеризации, но и строение цепи макромолекулы. При рассмотрении полимеризации 1- и 2-замещенных алкилбутадиенов в присутствии литиевых инициаторов показано, что полимеры из диенов первого ряда содержат больше 1,4-*транс*-звеньев, особенно при возрастании электронной плотности у первого атома углерода ( $C_1$ ) мономера. Так, полимеры из *транс*-пентадиена, 1-фенил- и 1,1'-диметилбутадиена содержат 44, 58 и 87% 1,4-*транс*-звеньев, причем

в последнем случае полидиен не имеет 1,4-*цис*-структур и нарушений присоединения типа “голова–голова” и “хвост–хвост” [56].

Общими для анионной полимеризации пиперилена являются меньшая скорость роста макромолекул из *цис*-изомера по сравнению с *транс*-изомером [57–59] и упомянутая выше нестереоспецифичность действия катализаторов. Так, из *транс*-пентадиена-1,3 образуется полимер, содержащий до 54% 1,4-*транс*- и 9.5% 1,2-*транс*-структур; в случае *цис*-изомера содержание в ППД указанных структур составляет 68 и 10.5% соответственно [16, 60].

Что касается влияния природы катализатора на микроструктуру полимеров, то в углеводородных средах металлы II группы обладают значительно большей способностью вызывать 1,4-присоединение диеновых звеньев, чем щелочные металлы (за исключением лития), а также меньшей зависимостью *цис*-стереоспецифичности от добавок полярных растворителей [61].

Дальнейшее понижение полярности АЦ, например путем использования смешанных соединений щелочноземельных металлов с цинк- или алюминийалкилами независимо от природы  $\text{z}$ -элемента, позволяет получать 1,4-*транс*-полидиены [62–66].

Природа щелочного металла определяет не только микроструктуру ППД, но и его ММ. Например, происходит резкое падение ММ полимера в ряду  $\text{Li} - \text{Na} - \text{K}$ , что более выражено в случае *цис*-изомера [60]. Использование щелочноземельных металлов при полимеризации пентадиена-1,3 приводит к образованию низкомолекулярных продуктов [67].

Таким образом, есть лишь отдельные примеры синтеза некоторых замещенных полидиенов с преимущественным содержанием 1,4-*транс*-звеньев в присутствии анионных инициаторов.

Непосредственно по составу к анионным инициаторам примыкают алфиновые катализаторы. Они активны в полимеризации некоторых мономеров винилового и диенового рядов, отличающихся повышенной электронной плотностью  $\pi$ -связи (например, бутадиена, изопрена), образуя полимеры с высоким (до 80%) содержанием 1,4-*транс*-звеньев [68, 69]. Традиционный состав алфиновых катализаторов: алкил-, алкенил- или арилнатрий + алкоголя  $\text{Na}(\text{K}) + \text{галоидная соль Na}(\text{K})$ . Активные системы образуются лишь в случае использования солей с межатомным расстоянием 2.75–3.72 Å, их эффективность изменяется в ряду  $\text{KCl} < \text{NaBr} < \text{KBr} < \text{NaCl}$ .

Структура алфиновых катализаторов и детальный механизм их действия точно не установлены; предполагают, что он может быть ионно-координационным. Такой вывод делают на основе закономерностей полимеризации, схожих с таковыми для циглеровских систем: первый порядок по мономеру, ухудшение стереоспецифичности в присутствии электронодоноров; более активные типы алфиновых комплексов приводят к большим скоростям полимеризации и ММ. К тому же они отличаются от других натрийорганических катализаторов значительно более высокими скоростями полимеризации, которые очень сильно зависят от природы мономера (например, бутадиен полимеризуется в 40–70 раз быстрее изопрена) [70].

При полимеризации как на алфиновых катализаторах, так и в присутствии натрийорганических соединений стадии инициирования и обрыва аналогичны, но стадии роста цепей различны и дают полимеры с неодинаковой микроструктурой. Несходство стадий роста может быть обусловлено влиянием поверхности; в этом, а также в некоторых других отношениях алфиновые катализаторы напоминают циглеровские тем, что перед вступлением в реакцию полимеризации молекулы мономера адсорбируются и ориентируются на твердой поверхности.

В присутствии алфиновых катализаторов образуются полимеры с очень высокой ММ. Добавка к этим катализаторам частично гидрированных ароматических углеводородов (например, 1,4-дигидробензола) [71] позволяет эффективно понижать ММ без изменения микроструктуры полидиенов. Еще более эффективными регуляторами цепи являются 1,4-дигидроафталин [72], галогеноводороды [73], триены с сопряженной двойной связью [74].

Алфиновые катализаторы предложены для получения эластомерных сополимеров бутадиена с другими сопряженными диенами [75], стиролом (производство ударопрочного ПС) [76].

### СИНТЕЗ транс-ПОЛИДИЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Обзор литературы показывает, что полимеры, аналогичные по структуре 1,4-полидиенам, в том числе и с транс-конфигурацией звеньев, можно получать и из циклических олефинов, т.е. необязательно использовать только мономеры с сопряженной двойной связью.

Так, полимер, являющийся химическим аналогом ПБ, был получен на катализаторах циглеровского типа при полимеризации циклобутена с рас-

крытием цикла [77, 78]. Показано, что полимеризация протекает только под действием катализаторов координационного типа. Активность последних определяется, главным образом, природой переходного металла: наиболее активны производные Ti, V, Cr и W, менее – Mo, не активны – Y, U, Mn, Fe, Co. При этом раскрытие цикла происходит только в присутствии катализаторов на основе Ti, W и Mo в сочетании с органическими производными непереходных элементов I–IV групп (Li, Mg, Al, Si). Позднее было показано, что и в случае ванадиевых катализаторов направление полимеризации циклобутена можно регулировать, меняя природу металлоорганического сокатализатора. Так,  $VCl_4$  в сочетании с  $Al(C_2H_5)_3$  дает полимер с 99% циклических звеньев, а в сочетании с  $n-C_4H_9Li$  – только ненасыщенный полимер с равным количеством 1,4-цис- и транс-звеньев. Отмечено, что к раскрытию циклов в циклобутене или его 3-метилпроизводном приводит использование и не содержащих хлора ванадиевых катализаторов (на основе  $V(AcAc)_3$  или  $V(OC_4H_9)_4$  с  $Al(C_2H_5)_3$ ) [79].

Полимеры, получаемые из циклобутена с помощью титановых циглеровских систем, обладают разным химическим и пространственным строением в зависимости от типа катализатора и условий полимеризации. Так, на  $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$  при  $Al : Ti = 3$  и  $-50^\circ C$  в  $n$ -гептане образуется преимущественно 1,4-цис-полибутадиен [77], а в толуоле при  $Al : Ti = 2$  и  $-10^\circ C$  полимер с преобладающим содержанием 1,4-транс-звеньев [78]. Превращение мономера в полимеры обычно проходит количественно.

Имеются и другие катализаторы на основе галогенидов элементов VIII группы (Ru, Ir, Os), которые полимеризуют циклоолефины с высокой энергией напряжения цикла в полярных средах [80]. Так, в работе [81] показано, что гидрат трихлорида рутения в этаноле превращает циклобутен в 1,4-транс-полибутадиен, а 3-метил-циклобутен – практически полностью в 1,4-транс-полипентадиен.

Химические аналоги ПБ, в том числе с преобладающим содержанием транс-звеньев, можно получать и при раскрытии циклов большего, чем циклобутен, размера. Например, с помощью циглеровских систем на основе  $WCl_6$  провели полимеризацию циклических ди- и триенов с раскрытием цикла [82]. В качестве сокатализаторов использовали  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(i-C_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_2H_5)Cl_2$  и  $(n-C_4H_9)Li$ . Полимеры из 1,5-циклооктадиена и 1,5,9-циклогодекатриена (так называемые полибутенамеры) имеют по существу структуру 1,4-полимеров бутадиена, но отличаются от них от-

существием каких-либо боковых групп. В эти же катализитические системы предлагается вводить активаторы – гидроксилсодержащие соединения (спирты, вода, фенолы), которые повышают конверсию указанных мономеров, не влияя на стереоспецифичность катализаторов [83, 84].

Реакции полимеризации малонапряженных циклоолефинов с раскрытием кольца весьма специфичны, особенно в случае трехкомпонентных циглеровских систем на основе W. Аналогичные реакции сильнонапряженных циклов значительно менее специфичны. Так, комплексы из солей Mo или W и АОС инициируют образование из циклобутена как 1,4-бутадиеновых (содержат эквимольные количества 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев), так и циклобутановых фрагментов в полимере, что свидетельствует об отсутствии стереоспецифичности [78]. При катализе  $\pi$ -аллильными комплексами W полимеризацию циклобутена удается направить преимущественно в сторону образования 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-ПБ [85].

Двух- и трехкомпонентные катализаторы Циглера–Натта на основе tantalа для полимеризации циклодиенов и циклотриенов предложены в работе [86]. Так, в присутствии  $TaCl_5-Al(C_2H_5)Cl_2$  с добавками или без введения кислородсодержащих активаторов (спирты, кетоны, эпоксиды) 1,5-циклооктадиен и 1,5,9-циклододекатриен превращаются практически полностью в *транс*-полиалкенамеры.

При полимеризации циклоолефинов, в том числе и указанных выше, обсуждали вопрос о миграции двойных связей при раскрытии кольца. Статистическую миграцию можно исключить на основании данных озонолиза и рентгенографии: полимеры всегда содержат мономерные звенья с неизменным числом метиленовых групп [87]. Иными словами, по крайней мере в случае незамещенных циклоолефинов мономерные звенья присоединяются по типу “голова–хвост” [54]. Аналогичные выводы сделаны на основании изучения спектров ЯМР  $^1H$  полибутенамеров, синтезированных из 1,5-циклооктадиена или 1,5,9-циклододекатриена [88].

Химическое строение полимеров, полученных при раскрытии кольца замещенных циклоолефинов, позволяет исключить вариант с постоянной величиной смещения двойных связей в ходе полимеризации. Например, 3-метилциклобутен дает полимеры со структурой, производной от 1,4-пентадиена [81], а 1-метилциклобутен – от 1,4-изопрена [89]; это свидетельствует о сохранении метильной группой и двойной связью своих относительных положений в полимере. Данные результаты являются также серьезным аргументом против катионного

механизма реакции полимеризации с раскрытием кольца даже в случае катализаторов, не содержащих алкилов металлов. К тому же, агенты, способствующие протеканию реакции Фриделя–Крафтса (например,  $AlCl_3$ ) в отсутствие таких переходных металлов, как W, не инициируют полимеризацию с раскрытием кольца, как и анионные или радикальные инициаторы.

Интересные данные представлены в работе [90], где из 1-метил-, 1,2-диметил-, 1-этил- и 1-хлор-1,5-циклооктадиена на системе  $WCl_6-C_2H_5OH-Al(C_2H_5)_2Cl_2$  были синтезированы практически полностью чередующиеся сополимеры бутадиена и его производных.

Все полимеры, полученные через раскрытие колец 3-замещенных циклоолефинов, даже полностью стереорегулярные по отношению к двойной связи, являются аморфными и, по-видимому, атактическими. Иначе говоря, либо катализаторы не проявляют стереоселективности по отношению к какому-нибудь одному из двух мономерных антипидов, либо стереоселективность нарушается вследствие рацемизации в процессе полимеризации.

В настоящее время в практическом плане интересен другой циклический олефин – циклопентен, как в плане доступности и дешевизны, так и свойств образующегося из него 1,5-полипентенамира [91, 92], но он уже не является химическим аналогом 1,4-полидиенов. Для полимеризации циклопентена используют те же катализаторы, что и в случае циклобутена. Как *цис*-, так и *транс*-полипентенамер характеризуются очень низкой температурой стеклования ( $-114$  и  $-87^\circ C$ ) [93]. Благодаря особенностям молекулярной структуры *транс*-пентенамер способен к исключительно высокому наполнению техническим углеродом и маслом [94]. Резиновые смеси на его основе, как и в случае НК, вследствие кристаллизации самоусиливаются при растяжении. Другим чрезвычайно важным свойством композиций на основе *транс*-пентенамира является клейкость, которая выше, чем у любого другого каучука общего назначения [93].

## КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ЦИГЛЕРА–НАТТА

### *Титановые катализаторы*

В титановых катализитических системах стереорегулярность образующихся полидиенов зависит от мольного соотношения компонентов, природы групп, связанных с титаном (Cl, Br, I, OR), валентного состояния и аллотропной модификации соединения переходного металла, природы металлооргани-

Таблица 2. Титановые катализитические системы стереоспецифической 1,4-*транс*-полимеризации диенов

Компоненты системы			Содержание звеньев, %			Литература
I	II	модификатор	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2 (3,4)	
Бутадиен						
TiCl <sub>4</sub>	AlR <sub>3</sub>		0	98	2	[95]
TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		6	91	3	[96]
TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /I <sub>2</sub>	TГТ*	13	78	9	[97]
( $\alpha$ , $\gamma$ , $\delta$ ) TiCl <sub>3</sub>	AlR <sub>3</sub>			>95		[95]
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub>	AlR <sub>3</sub>		4	90	6	[98]
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	AlR <sub>3</sub>		25	64	11	[98]
TiCl <sub>2</sub>	AlR <sub>3</sub>		—	88	12	[99]
TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	MgPh <sub>2</sub>	30	62	8	[100]
Ti(OR) <sub>4</sub>	AlR <sub>2</sub> Cl		4	94	2	[95]
Ti(OR) <sub>4</sub>	AlR <sub>2</sub> Cl		64	34	2	[95]
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl			>98		[101]
Ti(OR) <sub>4</sub>	AlR <sub>2</sub> Cl			>90		[102]
Ti(NR' <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	AlR <sub>2</sub> Cl			>90		[95]
Изопрен						
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		—	91	9	[103]
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O		>90		[104]
TiCl <sub>2</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		—	88	12	[105]
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		33	67	—	[106]
Ti(i-OR) <sub>4</sub>	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Cl <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N		>90		[107]
Ti( <i>t</i> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Cl <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N		>90		[107]
Пиперилен						
$\gamma$ -TiCl <sub>3</sub> · 0.33AlCl <sub>3</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		—	88	12	[108]

\* Тетрагидротиофен.

ческого соединения, различных добавок. Некоторые циглеровские титановые катализаторы *транс*-полимеризации диенов приведены в табл. 2.

Например, при полимеризации бутадиена на системах TiI<sub>4</sub>(TiBr<sub>4</sub>)-AlR<sub>3</sub> получают преимущественно 1,4-*цис*-ПБ (до 92–95%) [95]. В случае комплекса TiCl<sub>4</sub>-AlR<sub>3</sub> основной фактор, определяющий

стереоспецифичность катализатора – соотношение его компонентов. Так, при Al : Ti = 1, образуется полимер со смешанной структурой (55–60% 1,4-*цис*- и 35–40% 1,4-*транс*-звеньев). При двухкратном и более избытке AlR<sub>3</sub> комплекс становится *транс*-регулирующим [95]. Та же система является *цис*-стереоспецифичной в случае полимеризации изо-

прена при  $\text{Al} : \text{Ti} = 1$  [109] и *транс*-регулирующей при  $\text{Al} : \text{Ti} > 2$  [96].

Катализаторы на основе галогенидов титана в сочетании с алюминийалкилом полимеризуют только *транс*-изомер пиперилена. Исключение представляет система  $\text{TiBr}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  [110, 111], которая является *цис*-регулирующей и приводит к формированию полимеров из обеих изомерных форм, причем *транс*-изомер полимеризуется значительно быстрее. Кроме *цис*-1,4-звеньев на этой катализитической системе образуется также небольшое число 1,4-*транс*-, 1,2- и 3,4-структур. К тому же регулярность цепи нарушается за счет наличия присоединений 1,4-4,1 и 4,1-1,4 [112]. Интересно, что *цис*-регулирующий комплекс  $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$  при полимеризации бутадиена и изопрена становится *транс*-регулирующим с пипериленом [95]. Варьирование стереоспецифичности связано с тем, что переходный металл в АЦ может находиться в различных валентных состояниях и содержать те или иные группировки у реакционного центра.

Состояние АЦ изменяется и при варьировании аллотропной модификации соединения переходного металла ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{TiCl}_3$ ) [98, 113, 114]. Так,  $\beta\text{-TiCl}_3$  в сочетании с различными АОС является высокостереоспецифичным *цис*-регулирующим катализатором при полимеризации изопрена. В случае синтеза ПБ на этих же комплексах микроструктура полимера существенно зависит от природы алюминийалкила [98, 115]. На системе  $\beta\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$  получен аморфный ПБ со смешанной структурой: 37% *цис*- и 60% *транс*-звеньев [98]. Замена  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$  на  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  не дала значительного изменения стереоспецифичности катализатора, тогда как использование  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  привело к образованию ПБ с содержанием в цепи до 99% 1,4-*транс*-звеньев [115].

Титановые системы *транс*-полимеризации пиперилена немногочисленны: так, из *транс*-пиперилена под действием катализатора на основе  $\gamma\text{-TiCl}_3 \cdot 0.33\text{AlCl}_3$  образуется полимер с преимущественным содержанием в цепи 1,4-*транс*-звеньев (до 88%), остальные имеют 1,2-структуру [108].

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что титановые катализаторы, ведущие *транс*-полимеризацию диенов, содержат галоген (в большинстве случаев хлор) в виде того или иного компонента. При полимеризации бутадиена на системе  $\text{Ti}(\text{OR}')_4\text{-AlRCl}_2$  стереоспецифичность катализатора определяется соотношение  $\text{Al} : \text{Ti}$ , природа мономера, растворителя и радикала у титана. Так, комплекс  $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ )

дает кристаллический 1,4-*транс*-ПБ, тогда как в этих же условиях был получен ПИ, содержащий только 38% 1,4-*транс*-звеньев. При понижении соотношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  до 4–6 указанная система становится *цис*-регулирующей по отношению к изопрену и образует ПБ со смешанной микроструктурой [95, 116]. Имеет значение структура радикала у переходного металла и природа используемого растворителя.

Тетраалкоголяты титана с первичными радикалами как линейного, так и разветвленного строения независимо от природы растворителя образуют *цис*-регулирующие катализаторы, тогда как титанаты с третичными радикалами приводят к образованию *транс*-ПИ. Тетраалкоголяты титана с вторичными радикалами в алифатических растворителях дают 1,4-*цис*-, а в ароматических углеводородах – 1,4-*транс*-ПИ [107].

Спектральными методами было обнаружено, что соединением, ответственным за полимеризацию, является трихлорид титана. В зависимости от типа используемого растворителя и структуры титаната образуется либо  $\alpha$ -, либо  $\beta$ -кристаллическая модификация  $\text{TiCl}_3$ , которые и определяют стереоспецифичность всей системы [107]. Таким образом, “заготовка” для формирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $\text{TiCl}_3$  существует уже в растворе исходного алкоголята в том или ином растворителе и предопределяет стереоспецифичность катализатора в присутствии  $\text{RAICl}_2$ .

В то же время на микроструктуру ППД природа углеводородного растворителя (в случае указанных выше систем) не оказывает влияния, однако скорость процесса выше в ароматическом углеводороде (бензол, толуол), чем в алифатическом (*n*-гептан, петролейный эфир, циклогексан). По-видимому, в первом случае формируется большее число АЦ благодаря стабилизирующему действию ароматического растворителя. Использование алифатических углеводородов способствует увеличению ММ полипиперилена [111].

Неоднозначное влияние на *транс*-стереоспецифичность титановых систем оказывают добавки различной природы. При введении оснований (амины, пиридины) в комплекс  $\text{Ti}(\text{AcAc})_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  происходит увеличение содержания 1,4-*транс*-звеньев в ПБ в основном за счет уменьшения 1,4-*цис*-структур [117]. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении простых эфиров, тиоэфиров, третичных аминов в катализатор  $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$  [118–121].

Введение диметилового эфира в комплекс  $\text{TiCl}_4\text{-I}_2\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H-(n-C}_4\text{H}_9)\text{Li}$  превращает его в *транс*-регулирующий, причем с увеличением коли-

Таблица 3. Титан-магниевые катализаторы 1,4-транс-полимеризации диенов

Компоненты катализатора на основе $TiCl_4/MgCl_2$	Мономер	Температура полимеризации, °C	Добавки	Микроструктура, %			Литература
				1,4-цис	1,4-транс	1,2	
$Al(i-C_4H_9)_3$	Изопрен	60	—	—	>90	—	[130]
$Al(i-C_4H_9)_3$	Бутадиен	20	—	6	82	12	[129]
$Al(i-C_4H_9)_3$	Изопрен	20	—	—	94	—	[129]
$SiO_2/Al(i-C_4H_9)_3$	Изопрен	20	—	—	94	—	[129]
$SiO_2/Al(i-C_4H_9)_3$	Бутадиен	20	—	—	94	6	[129, 132]
$NiCl_2/SiO_2/Al(i-C_4H_9)_3$	Бутадиен	30	—	31	58	11	[132]
$ZrCl_4/SiO_2/Al(i-C_4H_9)_3$	Бутадиен	30	—	10	81	9	[132]
$Al(i-C_4H_9)_3$	Изопрен	30	$(C_4H_9)_2O$	—	98	—	[133]
$Al(i-C_4H_9)_2Cl/Al(i-C_4H_9)_3$	Изопрен	30	$(C_4H_9)_2O$	—	98	—	[134]
$Al(C_2H_5)_3$	Изопрен	50	$C_6H_4(CO)C_2H_5$	—	95	—	[135]
$Al(i-C_4H_9)_2Cl/Al(i-C_4H_9)_3$	Бутадиен	40	$C_2H_5OH$	—	98	2	[136]

чества введенного эфира содержание 1,4-транс-звеньев в ПБ растет [122]. По степени влияния на микроструктуру цепи простые эфиры располагаются в ряд диметиловый > метилэтиловый > диэтиловый > дибутиловый. Иными словами, их влияние падает по мере удлинения углеводородных радикалов, что совпадает с уменьшением склонности к комплексообразованию [119]. Тенденция возрастания доли 1,4-транс-звеньев в ПБ при добавках аминов отмечена и на системе  $TiCl_4-AlR_3$ , которая без аминов дает полимер смешанной структуры [123].

Еще одним примером влияния электронодоноров на стереоспецифичность циглеровских катализаторов является введение тетрагидротиофена в цис-регулирующие системы  $TiCl_3-3AlI_3-AlR_3$  [123, 124],  $TiCl_4-I_2-Al(C_2H_5)_3$  [97, 125]; эта добавка приводит к образованию ПБ с содержанием от 65 до 88% 1,4-транс-звеньев. Полимер, полученный в аналогичных условиях, но в отсутствие основания Льюиса, содержит 86.6% 1,4-цис-звеньев. В патенте [101] описан синтез ПБ с содержанием до 98% 1,4-транс-звеньев на системе  $Ti(O-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)Cl_2$  ( $Al(C_2H_5)_2Cl$ ) с добавками 2,2'-дигидрокси-3,3'-дитретбутил-5,5'-диметилдифенилсульфида, т.е., добавки электронодоноров к титановым катализаторам, как правило, не меняют соотношение между 1,4- и 1,2-структурами в цепи ПБ, но на-

правляют процесс в сторону повышения доли 1,4-транс-звеньев.

При использовании в качестве сокатализатора Mg-органических соединений ( $MgR_2$ ,  $RMgCl$ ) в сочетании с  $TiCl_4$  образующиеся системы обладают примерно одинаковой стереоспецифичностью при полимеризации как бутадиена [126], так и изопрена [127] (содержание 1,4-транс-звеньев 60–80%). Замена  $MgR_2$  на сокатализатор, содержащий в своем составе йод ( $RMgI + R_2Mg$ ), повышает стереоспецифичность комплекса при 1,4-транс-полимеризации изопрена, но понижает ее при полимеризации бутадиена (содержание 1,4-транс-звеньев 98 и 42% соответственно в ПИ и ПБ) [128].

Анализ литературы показывает, что титановые циглеровские системы нельзя рассматривать в качестве перспективных для транс-полимеризации как бутадиена, так и других диенов в плане стереоспецифичности и активности. Ситуация несколько изменилась при использовании некоторых носителей катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя при полимеризации олефинов. В работах [129–131] исследована транс-полимеризация бутадиена и изопрена под влиянием титан-магниевых катализаторов (ТМК), нанесенных на силикагель, в сочетании с  $Al(i-C_4H_9)_3$  (табл. 3).

Скорость полимеризации и микроструктура образующихся полимеров определяется мольным соотношением Al : Ti в каталитической системе и температурой полимеризации [129]. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полидиенах в зависимости от условий полимеризации составляет 81.5–94%. Предполагается, что носители типа MgCl<sub>2</sub> играют двойственную роль: увеличивают активную поверхность гетерогенного катализатора и способствуют образованию активного TiCl<sub>3</sub> в нужной для *транс*-полимеризации диена  $\alpha$ -,  $\delta$ - или  $\gamma$ -модификации [137].

ТМК, модифицированные металлоорганическими соединениями никеля или циркония, также приводят к *транс*-ПБ [132, 138]. Варьируя состав каталитической системы и температуру полимеризации, можно регулировать микроструктуру вплоть до образования практически регулярного *транс*-или *цик*-полимера. Например, содержание 1,4-*транс*-звеньев в ПБ, синтезированном на катализаторе (Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>CrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + NiCl<sub>2</sub>, с повышением температуры полимеризации от 20 до 60°C увеличивается от 6 до 83% за счет уменьшения доли 1,4-*цик*-звеньев. Замена NiCl<sub>2</sub> на ZrCl<sub>4</sub> повышает активность ТМК и содержание *транс*-звеньев при любых температурах полимеризации [132].

Таким образом, при разнообразии стереоспецифичных в отношении формирования 1,4-*транс*-полидиенов, в том числе и ПБ, титановых систем (табл. 2 и 3) набор типов формирующихся при этом АЦ значительно меньше; они содержат предположительно фиолетовую ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) модификацию TiCl<sub>3</sub> в сочетании с сокатализатором. Основанием для такого вывода являются данные о микроструктуре полидиенов, о протекании тех или иных обменных реакций между компонентами системы и о химическом составе каталитических осадков [7, 8, 139].

Применение катализаторов, содержащих соединения титана на поверхности носителей с кристаллической структурой слоистого типа (MgCl<sub>2</sub>), подобной фиолетовым модификациям TiCl<sub>3</sub> [137], позволяет значительно увеличить их активность и содержание 1,4-*транс*-звеньев в полидиенах. Однако стереоспецифичность последних систем остается ниже, чем у  $\alpha$ -,  $\delta$ - или  $\gamma$ -TiCl<sub>3</sub>. Недостатком последних является низкая скорость полимеризации.

#### *Ванадиевые катализаторы*

Из циглеровских катализаторов *транс*-полимеризации диенов наиболее подробно в литературе описаны системы на основе соединений ванадия.

Они обладают хорошей *транс*-регулирующей способностью, а при использовании различных приемов активации – и высокой активностью.

Так, галогениды ванадия в сочетании с алкилами алюминия, независимо от природы используемого диена (бутадиен, изопрен, пиперилен), являются специфичными катализаторами для синтеза полидиенов с высоким содержанием 1,4-*транс*-звеньев (табл. 4). Стереоспецифичность хлорсодержащих соединений V при полимеризации как изопрена [113, 151], так и бутадиена [140, 142] при повышении валентности ванадия уменьшается в ряду VCl<sub>3</sub> – VCl<sub>4</sub> – VOCl<sub>3</sub>. Наибольшее содержание *транс*-звеньев достигается под влиянием катализатора VCl<sub>3</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Замена одного или двух атомов хлора на спиртовые или карбоксильные группы, AlR<sub>3</sub> на AlR<sub>2</sub>Cl не приводит к существенному изменению структуры полимера. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полидиенах также мало зависит от соотношения компонентов каталитической системы и температуры полимеризации.

Активность ванадиевых соединений при полимеризации бутадиена и изопрена изменяется в ряду VCl<sub>4</sub> > VOCl<sub>3</sub> > VCl<sub>3</sub> [142, 151]. Для ускорения процесса полимеризации диенов на ванадиевых системах применяют нанесенные катализаторы [148], активирующие промоторы, в основном электронодонорные соединения (простые эфиры, амины, сульфиды, фосфины) [152], или добавки соединений других переходных металлов [115].

**Катализаторы на основе соединений трех- и четырехвалентного ванадия.** На гетерогенной системе VCl<sub>3</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> образуются высокомолекулярные полимеры бутадиена, изопрена и пиперилена с высокой степенью кристалличности преимущественно 1,4-*транс*-структурой (до 99%) [140]. Полимеризация диенов начинается после индукционного периода, затем следует период ускорения, который связан, по мнению авторов [151, 152], с дроблением кристаллической решетки катализатора молекулами полимера. Далее скорость процесса падает, предположительно из-за дезактивации АЦ. Увеличивая температуру, можно сократить период индукции и повысить скорость полимеризации, но содержание 1,4-*транс*-звеньев в полидиенах и их ММ будут понижаться [145].

В таких системах выходы полимера невелики, но их можно повысить, если катализатор формировать на носителе в мелкодисперсном состоянии, например нанесением VCl<sub>3</sub> на такие неактивные подложки, как каолин или диоксид титана [148]. Были предприняты попытки увеличить активность комплекса VCl<sub>3</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> модификацией катализатора различными электронодонорными соединениями [152–154]. Показано, что

Таблица 4. Ванадиевые катализитические системы *транс*-полимеризации диенов

Катализитическая система	Al : V	Содержание 1,4- <i>транс</i> -звеньев, %	Литература
Бутадиен			
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	5.3	99	[113]
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3	96	[140]
VCl <sub>3</sub> –AlR <sub>3</sub>	2–3.5	98	[140]
VCl <sub>3</sub> –Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5	>90	[114]
VCl <sub>3</sub> –AlCl <sub>3</sub>	1	>90	[141]
VCl <sub>4</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3	95	[142]
VCl <sub>4</sub> –AlR <sub>3</sub>	2–3	96	[126]
VCl <sub>4</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	5	97	[142]
VOCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2–3	93	[142]
VOCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2–3	90	[126]
VOCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	~10	97	[142]
V(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	70	>90	[143]
Изопрен			
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	5–7	>90	[3]
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2	97	[144]
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3	100	[140]
VCl <sub>3</sub> –AlR <sub>3</sub>	2	98	[145]
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	2	>90	[3]
VCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	6.9	>90	[146]
VCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + каолин	2	99	[147]
VCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> –TiO <sub>2</sub>	5.5	>95	[148]
VCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + амины	6.9	>95	[146]
VCl <sub>4</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	2–3	95	[142]
VCl <sub>4</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	2	96	[147]
VCl <sub>4</sub> –AlR <sub>3</sub>	2–3	95	[142]
VOCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1	91	[149]
VOCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1	80	[147]
VOCl <sub>3</sub> –Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1.5–2	84	[150]
Пиперилен			
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.5	99	[1]
VCl <sub>3</sub> –Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.8	100	[140]

добавки сильных доноров, таких как триэтиламин и пиридин, ингибировали полимеризацию. Это объясняено их необратимой адсорбцией на поверхности  $VCl_3$ , что препятствует координации мономера на АЦ. Введение слабого донора – дизопропилового эфира – повысило активность катализатора в 5–10 раз без изменения микроструктуры полимера. Предполагают, что эфир, образуя комплекс с  $VCl_3$ , способствует более быстрому восстановлению последнего под действием  $Al(C_2H_5)_3$ . Это приводит к дроблению кристалла и увеличению концентрации АЦ, представляющих собой, по мнению авторов [152, 153], ванадийорганическое соединение типа  $RVCl_2$ .

Авторам [155, 156] удалось гомогенизировать катализическую систему  $VCl_3-AlR_3$ , введя в комплекс три молекулы ТГФ, что позволило резко увеличить скорость полимеризации бутадиена и пиперилена, и незначительно – изопрена. Гомогенные ванадиевые катализаторы, состоящие из смеси  $VCl_3 \cdot 3TGF$  или  $V(AcAc)_3$  с диэтилалюминийхлоридом, полимеризуют только *транс*-изомер пиперилена [155]. Образуются аморфные продукты, содержащие 60 и 40% 1,4-*транс*- и 1,2-*транс*-звеньев соответственно [157].

В то же время, в работе [156] установлено, что под влиянием гомогенного катализатора  $VCl_3 \cdot 3TGF-Al(i-C_4H_9)_3$  (в отличие от описанных выше) в стереоспецифическую *транс*-полимеризацию вступают оба изомера пиперилена, полимеризующиеся примерно с одинаковой скоростью. Полимеры, полученные из *транс*-пиперилена, содержат 68% 1,4-*транс*- и 32% 1,2-*транс*-звеньев и имеют значения характеристической вязкости до 1.3 дL/g. Неожиданным оказалось то, что при полимеризации *цис*-пиперилена образуется ППД, состоящий преимущественно из 1,4-*транс*-структур (до 97%), а 3–5% звеньев имеют только 1,2-*цис*-конфигурацию.

Использование  $VCl_4$  позволяет достичь более высоких скоростей полимеризации диенов. Однако полимеризация, например, изопрена на системе  $VCl_4-AlR_3$  имеет нестационарный характер [151, 158], по-видимому, вследствие дезактивации АЦ (быстрое восстановление ванадия в неактивное валентное состояние). Стабилизировать их удается путем нанесения  $VCl_4$  на инертный носитель ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и т.д.) или при дробной подаче алюминийорганического сокатализатора в две стадии с промежуточной термообработкой [159, 160].

Катализаторы на основе трех- и четыреххлористого ванадия можно гомогенизировать, заменив полностью или частично окружение ванадия

на хелатные или карбоксильные группы. Так, при полимеризации бутадиена на комплексе  $V(C_7H_{15}COO)Cl_3-Al(C_2H_5)_3$  можно получить полимер с 90% 1,4-*транс*-звеньев [161], а используя систему  $V(AcAc)_3-Al(C_2H_5)_2Cl$  с трихлоруксусной кислотой (промотор), можно сформировать высокоэффективный катализатор 1,4-*транс*-полимеризации бутадиена [162]. Показано, что ПБ с содержанием 1,4-*транс*-звеньев до 100% образуется в присутствии этого комплекса и без промотора [163]. Однако если вместо  $Al(C_2H_5)_2Cl$  использовать  $Al(C_2H_5)_3$ , формируется полимер с содержанием 1,2-звеньев 90% [164], как и с катализатором  $V(NC_2H_5)_4-Al(C_2H_5)_3$  [165].

Из приведенных примеров видно, что катализические системы, содержащие атом хлора либо в окружении ванадия, либо у алюминия, приводят к образованию 1,4-*транс*-полидиенов. В отсутствие галогена образуются 1,2-структуры.

Картина меняется, если использовать в качестве второго компонента алюмоксаны. Так, при полимеризации бутадиена на  $V(AcAc)_3$ -метилалюмоксан (МАО) получаются полимеры, содержащие в цепи от 90 [166] до 100% 1,4-*транс*-звеньев [167]. Но использование другого производного ванадия с менее полярными заместителями ( $V(\text{трет}-OC_4H_9)_4$ ) в сочетании с МАО приводит к ПБ, содержащему приблизительно равные количества 1,2- и 1,4-*цис*-структур, и ПИ с 1,2- (до 30%) и 3,4-звеньями [166].

Использование цикlopентадиенильных соединений ванадия ( $CpVCl_2 \cdot (P(C_2H_5)_3)_2$  или  $Cp_2VCl$ ) в комбинации с МАО в отличие от других ванадиевых катализаторов, имеющих в лигандном окружении атомы хлора, приводит к ПБ с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев (до 90%) [167].

**Катализаторы на основе соединений пятивалентного ванадия.** Катализические системы на основе  $VOCl_3$  являются наиболее изученными из группы ванадиевых катализаторов для 1,4-*транс*-полимеризации диенов. Для них характерно большое влияние природы и концентрации АОС на характер процесса. Так, для полимеризации бутадиена на системе  $VOCl_3-Al(C_2H_5)_3$  максимальную скорость процесса наблюдали при соотношении  $Al : V = 2-3$ . При замене  $Al(C_2H_5)_3$  на более слабый алкилирующий  $Al(C_2H_5)_2Cl$  активность катализатора монотонно увеличивается с ростом соотношения компонентов. Микроструктура ПБ, полученного на этих системах, малочувствительна к изменению соотношения  $Al : V$  [142]. Интересно, что оптимум активности на одном и том же

катализаторе зависит от природы мономера. Так, при полимеризации изопрена на системе  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  максимальная скорость процесса достигается при соотношении  $\text{Al : V} = 1$  [149]. Когда оно меньше единицы, образуются спиральные полимеры [168], а при соотношении  $\text{Al : V} \geq 1$  формируется *транс*-ПИ, подобный натуральной балате. В работах [150, 169] показано, что при полимеризации изопрена на комплексе  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  наблюдаются два максимума активности: при  $\text{Al : V} = 0.3$  и 1.5. Первый, возможно, связан с протеканием в этих условиях катионной полимеризации. Второй соответствует максимальной скорости ионно-координационной полимеризации. С увеличением соотношения  $\text{Al : V}$  от 1 до 4 содержание 1,4-*транс*-звеньев повышается с 60 до 90%. Показано, что катализическую активность проявляет осадок, образующийся при взаимодействии  $\text{VOCl}_3$  с  $\text{AlR}_3$ . Как полагают, активным центром полимеризации диенов является комплекс состава  $\text{RVCl}_2 \cdot \text{R}_2\text{AlCl}$ , образующийся на поверхности осадка, что совпадает с данными работ [152, 153]. Изменение стереоспецифичности катализатора при различных соотношениях  $\text{Al : V}$  связывают с варьированием содержания в системе донора электронов  $\text{R}_2\text{AlOR}$ , образующегося в результате реакции  $\text{VOCl}_3 + \text{R}_2\text{Al} \longrightarrow \text{VCl}_3 + \text{R}_2\text{AlOR}$  [150, 169]. Последний, координируясь на АЦ (координационное число  $\text{V}^{3+}$  равно 6–8 [170]), может менять электронную плотность, а следовательно, и энергию связи  $\text{V}-\text{C}$ , что отражается на ее реакционноспособности. Зависит микроструктура ПИ и от концентрации мономера: при содержании изопрена в реакционной системе меньше 0.5 моль/л наблюдается резкое увеличение содержания *транс*-структур [171], что обусловлено анти-син-изомеризацией  $\pi$ -аллильных катализитических комплексов.

#### *Ионно-координационные катализаторы на основе других переходных металлов*

*Транс*-полимеризацию диенов способны вести катализаторы циглеровского типа или же индивидуальные органические соединения на основе других, нежели  $\text{V}$  и  $\text{Ti}$ , переходных металлов ( $\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}$ ), в том числе и лантанидов.

Данные по железосодержащим катализаторам немногочисленны и не представляют большого интереса ввиду невысоких выходов и стереорегулярности полимера. Например, упоминается о синтезе ПБ, содержащего 73% 1,4-*транс*-звеньев и 31% геля, в присутствии комплекса  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с добавками 2-меркаптобензимидазола

[172]. На этой же катализитической системе, но с добавками додецилдитиооксамида образуется ППД с содержанием 1,4-*транс*-звеньев 54% [173]. При введении в комплекс бутилтиоцианата полимер содержит всего 4% 1,4-*транс*-звеньев, но до 81% 1,2-*транс*-звеньев с синдиотактическим расположением боковых звеньев [174].

При полимеризации бутадиена под действием кобальтовых катализаторов циглеровского типа, основанных на растворимых в углеводородах соединениях Со (ацетилацетонаты, октанаты, нафтенаты) с добавлением  $n$ -алкилфенила (дифенила), удается сформировать ПБ с содержанием 1,4-*транс*-структур до 75–85%, с высокой степенью кристалличности и низким содержанием геля [175]. Для подавления гелеобразования в систему добавляют  $\text{CS}_2$ . В присутствии таких электронодонорных соединений, как диалкил-, диарилсульфоксиды можно синтезировать и *транс*-ПБ с контролируемой молекулярной массой [176]. Без электронодонорных соединений в присутствии комплексов галогенида кобальта с  $\text{AlR}_3$  [177], нафтената, фталата, ацетилацетоната, диметилглиоксимата кобальта с  $\text{AlR}_3$  [178],  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  [179] образуется ПБ, содержащий несколько меньшее (чем в случае [175]) количество 1,4-*транс*-звеньев. При полимеризации *транс*-изомера пиперилена (*цис*-изомер в этих условиях не полимеризуется) под действием кобальтовых катализаторов (ацетилацетонаты, алкоголяты, карбоксилаты) удается синтезировать ППД с синдиотактической структурой цепи и содержанием *цис*-1,4-звеньев до 94% [180]. Замена алюминийорганической компоненты на основание Льюиса также приводит к формированию 1,4-*цис*-синдиотактического полимера [181]. Интересно, что при замене кобальта на никель в указанных катализаторах доля *цис*-1,4-звеньев в ППД понижается [182].

Никельорганические соединения общей формулы  $\pi\text{-R}_n\text{NiX}$  широко исследованы в качестве катализаторов полимеризации диенов, главным образом бутадиена [1]. Большинство этих соединений существует в димерной форме. Стереоспецифичность действия  $\pi\text{-R}_n\text{NiX}$  ( $\text{R}$  – алкил, кротил, пентенил;  $\text{X}$  – галоген,  $\text{CCl}_3\text{COO}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$  и т.д.) определяется в первую очередь природой кислотного остатка, связанного с никелем. Так,  $\pi$ -аллил(кротил)никельиодид (бромид) [183, 184] и бис- $\pi$ -алкенилникельиодид (бромид) являются катализаторами, приводящими к образованию кристаллических *транс*-полимеров бутадиена и изопрена. Все

$\pi$ -алкенилникельгалогениды становятся эффективными *цис*-регулирующими системами при полимеризации бутадиена только при введении в систему различных электроноакцепторных соединений, например кислот Льюиса ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и т.д.) [185].

Никельорганические катализаторы, не содержащие алюминийорганического компонента и состоящие из  $\pi$ -аллилникельтрифторацетата, в зависимости от природы растворителя и добавляемых лигандов могут привести к ПБ с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев (до 88–92% в гептане), к эквибиарному (в бензоле) или *транс*-ПБ (96–98% 1,4-*транс*-звеньев в бензоле с добавками  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ) [186]. Каталитическая активность и селективность комплексов общей формулы  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiL})\text{PF}_6$  в полимеризации бутадиена зависит от электронных и стерических характеристик лиганда L [187]. Комплекс с  $\text{L} = \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  образует ПБ с содержанием 1,4-*транс*-звеньев 85–90% в метаноле, ацетонитриле, бензоле, ТГФ или циклогексане только при температуре выше 80°C. В случае  $\text{L} = \text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$  полимеризация идет уже при 25°C, полимер содержит до 98% 1,4-*транс*-звеньев. В зависимости от используемого растворителя активность изменяется в ряду бензол > хлороформ  $\approx$  ТГФ > циклогексан  $\approx$  ацетон  $\gg$  метанол > ацетонитрил. В ряду арилфосфитных комплексов активность растет с увеличением объема лиганда, но одновременно меняется стереоселективность: системы с  $\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$  (где R = *o*-толил, *o*-тимил, *o*-фенил) способствуют формированию полимера с содержанием 1,4-*цис*-звеньев 60–70% [187].

В работе [188] описан синтез 1,4-*транс*-ПБ с высокой степенью кристалличности на катализической системе, содержащей соединения карбоксилированных никельоксиборатов формулы  $(\text{RCOO}\text{NiO})_3\text{B}$  и  $(\text{RCOO}\text{NiO})_2\text{BOR}$  (R = алкил-, арил-, алкиларил-, аллоксигруппа), органофосфорные соединения формулы  $(\text{ArO}_3)\text{P}$  и карбоновые или фторкарбоновые кислоты.

Все известные кобальт- и никельсодержащие катализаторы являются малоактивными, проявление их *транс*-стереоспецифичности, как видно из приведенных данных, предъявляет определенные требования к компонентам реакционной среды. Практически во всех случаях образуются полимеры с низкой ММ вследствие высокой скорости передачи цепи на мономер [189, 190].

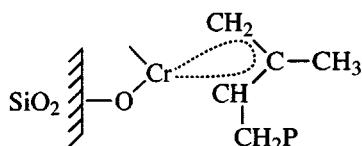
Мало данных о применении циркониевых циглеровских катализаторов для *транс*-полимеризации диенов. В работе [191] упоминается о получении 1,4-*транс*-ПБ на системе  $\text{ZrCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , которая обладает высокой стереоспецифичностью лишь при условии тщательной очистки хлорида циркония от примесей  $\text{FeCl}_3$ . В противном случае образуется полимер смешанной структуры.

Интересную группу катализаторов представляют собой системы на основе соединений Rh, Pd, Ig, вызывающие стереоспецифическую *транс*-полимеризацию диенов в полярных средах [192, 193]. Родиевые комплексы циглеровского типа вызывают главным образом научный интерес из-за низкого выхода и низкой ММ полибутадиена и ПИ, хотя содержание 1,4-*транс*-звеньев в них достигает 93%. Например, выход ПБ с содержанием *транс*-структур 92.2% и  $[\eta]$  до 0.61 дL/g за 24 ч при 40°C на комплексе  $\text{Rh}(\text{CO})_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-AlCl}_3$  в бензоле составляет 11.2% [194]. Молекулярная масса 1,4-*транс*-ПБ, полученного в присутствии аллильного, цинамильного или кротильного комплекса Rh в сочетании с  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , не превышает 2000. При этом природа лиганда влияет лишь на активность, но не на стереоспецифичность катализатора [195].

Следует отметить, что 1,4-*транс*-полимеризацию диенов вызывают и хромокисные катализаторы. Предполагается [1], что активным центром полимеризации является  $\pi$ -аллильное соединение Сг, образующееся при взаимодействии активированного металла с мономером. Полимеризация на этих катализаторах протекает по механизму “живых” цепей. К недостаткам указанных систем следует отнести пониженные физико-химические свойства полимеров изопрена, вероятно, вследствие некоторого нарушения в структуре последних последовательностей “голова–хвост”.

При полимеризации изопрена и бутадиена на *трис*- $\pi$ -аллилхроме получены полимеры смешанной структуры и низкой ММ [196, 197]. Та же картина наблюдается и при синтезе ППД, причем *транс*-мономер полимеризуется намного быстрее, чем *цис*-пипериден, который скорее всего медленно изомеризуется в *транс*-форму [198], однако после нанесения  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$  на алюмосиликат специфичность системы резко меняется: образуются кристаллические 1,4-*транс*-полидиены [196, 197, 199].

Активный центр полимеризации, по мнению авторов [196], имеет следующую структуру:



Полимеризация протекает по механизму "живых" цепей. В настоящее время по активности и свойствам образующихся транс-полидиенов указанная система является единственной конкурирующей комплексам на основе соединений титана и ванадия. К недостаткам хромокисльных катализаторов следует отнести многостадийность и технологическую сложность процесса их получения.

ПБ с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев можно также синтезировать при добавлении небольшого количества кислорода к  $\pi$ -аллильным производным хрома [200].

#### *Лантанидные катализитические системы*

Лантанидные и актинидные катализаторы отличаются от других циглеровских систем способностью полимеризовать диены с 1,4-присоединением звеньев, в основном в цис-конфигурации. Но есть примеры получения 1,4-транс-полидиенов с использованием производных  $f$ -элементов, прежде всего лантанидов.

Отличительной чертой большинства транс-регулирующих лантанидных катализаторов является отсутствие в их составе галогенидов. Так, полидиены с преимущественным содержанием 1,4-транс-структур формируются в присутствии органических соединений лантанидов: изопропилата, бензоата или карбоксилата неодима в сочетании с  $AlR_3$  [201],  $MgR_2$  [202–204] или  $RLi$  [205], эфирата трибензилнеодима [206, 207], *трис*-(олигодиенил)лантанидов [208, 209], металлоорганических производных типа  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{LiLn}$  [210], в том числе и на основе Sm. Бис-(цикlopентадиенил)аллильные комплексы самария  $[(C_5H_4R)_2Sm(\pi\text{-C}_3H_5)]_n$  и  $(C_5H_4R)_2Sm(\pi\text{-C}_3H_5)L$  ( $R = CH(CH_3)_2$ ,  $L = TGF$  или  $Li(\pi\text{-C}_3H_5)$ ) полимеризуют изопрен без алюминиевого сокатализатора. Полимеризация высокостереоспецифична и приводит к количественному образованию 1,4-транс-ПИ [211]. Известно, что катализаторы, содержащие галогениды Eu и Sm, неактивны в цис-полимеризации диенов, так как восстанавливаются в неактивное двухвалентное состояние под действием сокатализаторов – АОС [212–214]. В то же время в работе [215] отмечена способность к формированию транс-ПБ с помощью комплексов  $Nd(Pr)Cl_2 \cdot nTGF$  и без наличия дополнительных алкилирующих агентов. Более того, добавки  $AlR_3$  превращают эти системы в цис-регулирующие [215, 216].

При изучении полимеризации диенов под влиянием трибензилнеодима было установлено, что в реакции инициирования участвуют все три свя-

зи C–Nd, и АЦ представляет собой полимерный аналог *трис*-(кротил)изопренилнеодима. Характер кинетических кривых и возможность достижения глубоких конверсий мономера при малых концентрациях катализатора свидетельствуют о достаточной реакционной способности и стабильности АЦ в отличие от исходного трибензилнеодима, что связывают с  $\pi$ -координацией двойных связей олигодиенильной цепи с переходным металлом [217].

Еще одной характерной чертой лантанидных катализаторов при цис-полимеризации диенов является изменение активности в зависимости от химической индивидуальности лантанидов, что связывают с разным числом 4f-электронов в указанных элементах [213, 218–221]. При использовании транс-регулирующих диоксановых комплексов  $(\pi\text{-C}_3H_5)_4\text{LiLn}$  на основе Ce, Nd, Sm, Gd или Dy содержание 1,4-транс-звеньев в ПБ понижается с увеличением порядкового номера лантанида, но активность этих катализаторов практически одинакова.

Интересно, что при введении в эти комплексы одного атома Br путем добавления  $AlBr_3$  ( $Al : Ln = 0.3$ ) выход и микроструктура ПБ не зависят от природы лантанида [210]. В этом же аспекте следует отметить системы, содержащие галогениды Ce. В отличие от других лантанидных катализаторов происходит увеличение доли 1,4-транс-звеньев в полидиенах за счет понижения содержания 1,4-цис-структур с ростом соотношения  $Al : Ce$  [222].

Известно, что цис-регулирующие галогенсодержащие лантанидные комплексы незначительно изменяют свою стереоспецифичность при переходе от бутадиена к изопрену и далее к пиперилену: в полидиенах появляется небольшое количество транс-структур [8]. В присутствии не содержащего галогена комплекса фенилкарбиннеодима с диэтиловым эфиrom ПБ содержит в сопоставимых количествах 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-структуры, в то время как ПИ состоит преимущественно из 1,4-транс-, небольшого количества 3,4- и 1,2-звеньев при полном отсутствии цис-звеньев [206].

Наличие галогенов в составе лантанидных катализаторов не препятствует проявлению ими транс-стереоспецифичности. Последнее наблюдается при полимеризации на лантанид-алюминиевых системах в случае дальнейшего усложнения структур мономера: например, из транс-пентадиена-1,3, транс-2-метилпентадиена-1,3 и транс,транс-гексадиена-2,4 образуются полимеры, содержащие 3-5, 60 и 98% 1,4-транс-звеньев соответственно [223, 224]. В то же время замена АОС на магнийорганический сокатализатор приводит

к полной инверсии *цис*-стереоспецифичности комплекса на основе хлорида неодима при полимеризации бутадиена [225] с образованием *транс*-ПБ. Предполагается, что реагент Гриньяра, в отличие от АОС, полностью алкилирует хлорид неодима, формируя *транс*-регулирующий триалкилнеодим.

Возможно, что и в случае приведенных выше комплексов изопропилата, бензоата или карбоксилата неодима в сочетании с  $\text{AlR}_3$  [201] или  $\text{MgR}_2$  [202, 203] происходит аналогичное переалкилирование производного неодима как магниевым, так и алюминиевым сокатализатором. Следует отметить, что АЦ комплекса неодеканоата неодима в сочетании с дигидрофталатом при полимеризации бутадиена галоидируются в случае введения в реакционную среду  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ . Далее продолжается рост “живой” цепи за счет присоединения звеньев с 1,4-*цис*-структурой. Образуется своеобразный “блок-сополимер”, который по своим свойствам отличается от смеси *цис*- и *транс*-ПБ, проявляет себя как термоэластопласт с температурой плавления 140–150°C [203].

#### *Катализаторы на основе двух переходных металлов*

Весьма перспективными в 1,4-*транс*-полимеризации диенов являются катализаторы Циглера–Натта, в состав которых входят два или более соединений металлов переменной валентности, один из которых обычно ванадий или титан. В основном исследования были направлены на изучение *транс*-полимеризации изопрена в присутствии смешанных катализаторов. Аналогичных данных по синтезу *транс*-ПБ (табл. 5) и *транс*-ППД мало [226, 227], хотя общая картина одинакова для всех диенов. Так, соосаждение трихлорида ванадия с  $\text{TiCl}_3$  [115],  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  [148] ведет к тому, что скорость полимеризации изопрена заметно возрастает без уменьшения содержания 1,4-*транс*-звеньев. О повышенной активности таких смешанных катализаторов упоминается в патенте [238], в котором для получения кристаллических *транс*-1,4-полидиенов были использованы смеси  $\text{VOCl}_3$  или  $\text{VCl}_4$  с  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{CoCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$ . При введении  $\text{CoCl}_2$  ( $\text{Co} : \text{Ti} = 2.3$ ) в комплекс  $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $\text{Al} : \text{Ti} = 5.2$ ) последний становится активным 1,4-*транс*-регулирующим при полимеризации изопрена, тогда как без хлорида кобальта образуются в основном олигомерные продукты [229]. Аналогичное изменение стереоспецифичности происходит после добавления в системы  $\text{TiOR}_4(\text{TiCl}_4)\text{--AlR}_3$  треххлористого железа, при этом получаются полидиены с содержанием 1,4-*транс*-звеньев до 97–

100% [239]. Авторы [240] отмечают, что на комплексе  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{--TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  образуется преимущественно 1,4-*транс*-ПИ. В отсутствие  $\text{TiCl}_4$  полимеризация не наблюдалась, тогда как замена последнего на  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  приводит к *цис*-регулирующей системе [241]. Повышение ММ полидиенов, полученных на катализаторах на основе двух металлов переменной валентности, отмечено в работах [228, 237, 242, 243].

Значительно увеличивает активность системы  $\text{VCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  добавление  $\text{TiCl}_4$  [228, 231, 242, 244–248]: полимеризация протекает со стационарной скоростью практически до полного исчерпания мономера. Считая, согласно работе [152], что АЦ полимеризации являются нестабильными соединениями типа  $\text{RVCl}_2$ , авторы работы [248] связывают повышение активности катализатора со стабилизацией металлоорганических соединений ванадия алкилхлоридами титана, которые образуются в ходе восстановления  $\text{TiCl}_4$ .

Интересно отметить, что молекулярная масса 1,4-*транс*-ПИ, полученного на системе  $\text{VCl}_4\text{--TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , растет от  $4 \times 10^5$  до  $2 \times 10^6$  с увеличением соотношения  $\text{Al} : (\text{Ti}+\text{V})$  [247]. Природа растворителя не оказывает влияния на микроструктуру полидиена, но скорость полимеризации понижается в ряду бензол–толуол–циклогексан–бензин–изопентан, что объяснено авторами [248] ухудшением растворимости полимера в этих углеводородах.

В работе [249] изучали влияние добавок  $\alpha\text{-TiCl}_3$  на активность системы  $\text{VCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  при полимеризации изопрена. Катализатор формировали кипячением смеси  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{VCl}_3$  в толуоле при 170°C, после охлаждения которого добавляли порцию  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  и на полученных комплексах проводили полимеризацию. В данном случае также наблюдали резкое повышение активности катализатора с увеличением времени совместной термообработки смеси  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{--VCl}_3$  по сравнению с системами  $\text{VCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , термостатированными по отдельности. Во всех случаях *транс*-стереоспецифичность оставалась одинаковой и составляла 96–98%. В работах [226, 228, 243, 248] сообщено о значительном увеличении активности системы  $\text{VCl}_4\text{--TiCl}_4(\gamma\text{-TiCl}_3)\text{--AlR}_3$  при использовании приема подачи  $\text{AlR}_3$  в две порции с промежуточной термообработкой. Так, комплекс  $\text{VCl}_4\text{--AlR}_3$  позволяет получать ПБ с выходом 10–20 г полимера/г  $\text{VCl}_4 \cdot \text{ч}$  [142], при добавлении  $\text{TiCl}_4$  активность катализатора возрастает до 40 г/г  $\text{VCl}_4 \cdot \text{ч}$  [228], а при использовании подачи  $\text{AlR}_3$  на смесь  $\text{VCl}_4\text{--TiCl}_4$  в две порции с промежуточной

Таблица 5. Каталитические системы 1,4-транс-полимеризации диенов на основе двух переходных металлов

Компоненты системы			Мольное соотношение		1,4-транс-звенья, %	Литература
I	II	III	II : I	III : I		
<b>Бутадиен</b>						
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.05	2	>90	[228]
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	AlR <sub>3</sub> + LiR	0.05	2	90	[229]
V(COOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )Cl <sub>3</sub>	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.6	10	>85	[230]
V(COOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )Cl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.4	6.3	>85	[230]
VCl <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	5	>85	[231]
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> * + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1	0.8 + 6	>95	[232]
VCl <sub>4</sub>	$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> * + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1	0.4 + 20	>95	[233, 234]
<b>Изопрен</b>						
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1	5	100	[235]
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.05	2	98	[228]
VCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	10	96	[236]
VCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> * + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4	0.6 + 5	95	[115]
<b>Пиперилен</b>						
VOCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> * + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.4	0.6 + 4	97	[237]
VOCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> * + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.4	1.2 + 4	74	[237]
VOCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.4	1.6 + 4	95	[237]

\* После добавления первой порции Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> проводили термообработку, а затем вводили оставшееся количество сокатализатора.

термообработкой выход ПБ составляет 300–500 г/г VCl<sub>4</sub> · ч [115]. Близкие результаты получены также в работах [230, 233, 250–252]. Высказано предположение, что повышение активности последней системы связано с увеличением удельной поверхности VCl<sub>3</sub>, которое происходит вследствие нанесения в ходе термообработки хлорида ванадия на высокодисперсный TiCl<sub>3</sub>, который выполняет роль инертного носителя и в полимеризации не участвует [115]. В то же время в работах [249, 253, 254] на основании изучения влияния добавок  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, WCl<sub>6</sub>, Ti(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> и ZrCl<sub>4</sub> на активность и стереоспецифичность ванадиевых и титановых катализаторов при транс-полимеризации изо-

прена высказано предположение, что их повышенная активность связана с образованием в ходе термообработки двойных хлоридов переходных металлов.

Добавление незначительных количеств соединений титана (до 10 мол. % к V) в систему VOCl<sub>3</sub>–Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> приводит к заметному росту активности катализатора в случае полимеризации изопрена, причем при низких температурах и при сохранении неизмененного содержания 1,4-транс-звеньев в полимере. Эффективность добавок падает в ряду Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>3</sub> – TiCl<sub>4</sub> – Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> [171]. С повышением температуры увеличивается ак-

тивность и стереоспецифичность катализатора; в том же направлении оказывает влияние и дробная подача  $\text{AlR}_3$  [255].

Эффект увеличения активности при смешении производных нескольких переходных металлов наблюдается и для гомогенных систем, например  $\text{VCl}_3\text{-Ti(OR)}_4\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$  [148]. В результате реакции  $\text{VCl}_3$  с  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$  образуется комплекс, который ответствен за стереоспецифический контроль *транс*-полимеризации. Одновременно идет восстановление  $\text{Ti(OR)}_4$  триэтилалюминием до нестойких этилалкоголятов титана, которые переводят гетерогенный комплекс  $\text{VCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$  в гомогенное состояние, что в свою очередь увеличивает выход полидиена. Однако, по всей видимости, гомогенность системы еще не является достаточным условием для повышения активности. Авторы [148] считают, что в АЦ полимеризации входят соединения всех трех металлов, т.е. образуется новый тип АЦ, а не просто изменяется физическое состояние катализатора. На это указывает и увеличение ММ полимера при добавлении в комплекс  $\text{VCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$  алкоголята титана.

Сокатализатор при формировании катализитической системы на основе двух переходных металлов, как правило, добавляют непосредственно к смеси, например хлоридов ванадия и титана [249], в таком количестве, чтобы восстановить металлы до трехвалентного состояния. При добавлении к образовавшейся смеси  $\text{VCl}_3 + \text{TiCl}_3$  следующей порции сокатализатора при низкой температуре формируется комплекс, характеризующийся высокой активностью и *транс*-стереоспецифичностью в полимеризации изопрена [253] и изомеров пиперилена [237].

Для выяснения причин высокой активности систем с двумя переходными металлами в работах [256–259] было изучено образование двойных хлоридов металлов переменной валентности. В зависимости от соотношения компонентов были получены комплексы  $\text{CrTi}_3\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{MoTi}_3\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{NiTi}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{FeTi}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{VTi}_{1.1}\text{Cl}_{6.6}$  и другие. Практически во всех случаях  $\text{TiCl}_3$  находился в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -модификации. По-видимому, соединения второго металла переменной валентности ( $\text{Mn, Fe, V}$ ) могут являться промоторами превращения  $\beta\text{-TiCl}_3$  в фиолетовую модификацию при температуре ниже 170°C. На основании полученных результатов авторами [256] сделан вывод, что одним из условий их образования является изоморфность кристаллов хлоридов, вступающих во взаимодействие.

Таким образом, суть активирующего влияния добавок заключается в нанесении соединения первого металла на поверхность соединения другого [115]; стабилизации соединением второго металла АЦ, образованного из органического производного ванадия [148, 151, 248]; гомогенизации катализитической системы [148]; изменении структуры АЦ за счет образования двойных хлоридов вследствие близости параметров решеток индивидуальных хлоридов [260, 261].

В работах [262–264] предложены высокоактивные и *транс*-стереоспецифичные смешанные ванадий-титановые катализаторы для полимеризации изопрена и изомеров пиперилена, позволяющие синтезировать высокомолекулярные полимеры; их успешно используют в промышленном производстве 1,4-*транс*-ПИ (синтетической гутаперчи).

#### *Влияние природы сокатализатора на активность и стереоспецифичность катализаторов Циглера–Натта*

В качестве сокатализаторов в циглеровских системах используют главным образом органические производные металлов I–III групп, реже – IV группы периодической системы (олова, кремния). Наиболее часто при *транс*-полимеризации диенов применяют АОС. Присутствие органического соединения непереходного металла не всегда обязательно для осуществления ионно-координационной полимеризации диенов, однако оно может оказывать существенное влияние на особенности процесса. Влияние сокатализатора определяется теми функциями, которые он выполняет при сочетании с соединением переходного металла в каждой конкретной системе: алкилирующего агента, восстановителя, комплексообразователя, стабилизатора АЦ, передатчика цепи и т.д. [7, 8].

К настоящему времени имеется много данных, указывающих на заметное влияние природы заместителей в сокатализаторе на основе одного и того же металла, соотношения сокатализатор : переходный металл, способа введения производного непереходного металла на выход и молекулярные характеристики полидиенов. В основном это касается АОС и 1,4-*цис*-полидиенов [8].

Наиболее ясно влияние природы АОС на основные закономерности полимеризации и свойства образующихся полидиенов проявляется в случае *цис*-регулирующих лантанидных катализаторов, где отсутствуют “маскирующие” реакции восстановления переходного металла. Так, наблюдается изменение констант скоростей реакций роста и передачи цепи на алюминийорганиче-

ский компонент при полимеризации изопрена [265] и бутадиена [266] на лантанидных катализаторах с использованием различных АОС. Природа последних влияет также на микроструктуру полидиенов [267] и их молекулярно-массовые характеристики [268].

Было сделано предположение о том, что АОС участвует не только в формировании АЦ, но и в их функционировании [266]. О входжении АОС в состав АЦ катализаторов циглеровского типа, в частности лантанидных, можно заключить из данных об асимметричности действия АЦ [269]; кроме того, эти сокатализаторы способны к обменной реакции с другими АОС, дополнительно внесенными в реакционную среду [270].

Влияние природы АОС на активность и стереоспецифичность катализаторов, содержащих *d*-элементы, и на свойства полимеров рассмотрено наиболее полно для титановых комплексов. Указанное выше полифункциональное действие АОС в системах на основе металлов с переменной валентностью очень часто приводит к экстремальной зависимости активности катализаторов от относительного количества алюминийорганического сокатализатора. В случае ванадиевых и титановых систем это наиболее наглядно продемонстрировано для комплексов, содержащих металлы в высших степенях окисления. Общепринято, что АЦ таких катализаторов содержат алкилированные производные  $V^{3+}$  и  $Ti^{3+}$ , и рост цепи полидиенов идет по  $\sigma$ -связи переходный металл–углерод, в формировании и стабилизации которой принимает участие органическое соединение непереходного металла (например, АОС) [7, 8]. Показано, что алкилирующая (восстанавливающая) способность замещенных АОС по отношению к *d*-элементам падает в ряду  $AlR_3 - AlR_2X - AlRX_2$  ( $X =$  галоген, OR и т.п.) [271].

Отдельно следует рассматривать вариант, когда в сочетании с безгалоидным производным переходного металла в качестве источника галогенов используют  $AlR_nHal_{n-3}$ , причем переходный металл может быть в высшей степени окисления (тогда АОС восстанавливает их) или сразу в нужной для формирования АЦ валентности. Иногда этот прием используют для введения другого галогена (например, иода в  $TiCl_4$  для получения *цикло*1,4-ПБ [272]).

Наиболее изученной системой является  $TiCl_4-AlR_3$ , в которой реакционная способность АОС снижается с увеличением длины радикала. С другой стороны, во многих случаях использование высших АОС предпочтительно из-за их более мягкого восстанавливающего эффекта и большего стабилизирующего действия на образующиеся АЦ. В итоге активность комплексов с высшими АОС оказывается чаще всего больше из-за относительно высокой концентрации АЦ. Так, в работах [273, 274] показано, что при полимеризации изопрена на системе  $TiCl_4-AlR_3$  катализическая активность постепенно увеличивается в ряду  $Al(CH_3)_3 - Al(C_2H_5)_3 - Al(\text{н-}C_3H_7)_3 - Al(\text{н-}C_4H_9)_3 - Al(\text{н-}C_8H_{17})_3$ . На активность катализатора влияет не только длина, но и строение алкильных групп: АОС с разветвленными алкильными группами активнее, чем с линейными. Однако и среди алюминийалкилов с радикалами изостроения также наблюдается повышение активности с увеличением числа атомов углерода в радикале – триизогексилалюминий активнее  $Al(i-C_4H_9)_3$ .

В работе [109] в качестве сокатализаторов в системе  $TiCl_4-AlR_3$  рассмотрены АОС с линейными и циклическими радикалами. Показано, что с увеличением длины R повышается скорость полимеризации изопрена и уменьшается суммарная энергия активации процесса. Активность систем, содержащих  $AlR_3$  с насыщенными радикалами, ниже, чем с ненасыщенными, особенно по сравнению с АОС, имеющими радикалы с сопряженной системой двойных связей. При одинаковом числе атомов углерода в R скорость полимеризации ниже для АОС с циклическими радикалами, чем с линейными. Повышение активности катализических систем, содержащих высшие АОС, связывают с увеличением числа АЦ за счет большей их стабилизации. Константа скорости реакции роста, микроструктура полизопрена и энергия активации реакции роста не зависят от строения  $AlR_3$ . Подобные сведения о полимеризации диенов на *транс*-регулирующих катализаторах отсутствуют.

Известно, что при прочих равных условиях стабильность алкильного производного переходного металла, а в конечном счете и активность катализических систем на его основе, зависят от наличия и подвижности атомов водорода у  $\beta$ -углеродного атома радикала, связанного с данным металлом. Например, восстановление титана в его цикlopентадиенильном производном  $Cp_2TiCl_2$  с помощью  $Al(C_2H_5)_2Cl$  или  $Al(CD_2-CH_3)_2Cl$  про-

исходит с одинаковой скоростью, которая в ~2 раза выше, чем при использовании  $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CD}_3)_2\text{Cl}$  или  $\text{Al}(\text{CD}_2-\text{CD}_3)_2\text{Cl}$ , имеющих атомы дейтерия у  $\beta$ -углеродного атома этильной группы [275].

Кроме природы лигандов в АОС на закономерности полимеризации диенов большое влияние оказывает относительное количество сокатализатора. В комплексе  $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$  наибольшее содержание  $\text{Ti}^{3+}$  достигается при соотношениях  $\text{Al} : \text{Ti}$ , близких к эквимольным, как в случае  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  [276], так и высших триалкилов алюминия [109], т.е. максимумы активности в полимеризации изопрена и доля  $\text{Ti}^{3+}$  практически совпадают.

Но чаще всего проявляется заметная разница между этими двумя параметрами титановых и других катализитических систем [8, 139], особенно при использовании монозамещенных алкилов алюминия. Например, это показано для комплексов  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  или с  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  при полимеризации изопрена [277].

Следует упомянуть о часто встречающемся влиянии на микроструктуру полидиенов соотношения компонентов. Типичным примером является зависимость стереоспецифичности комплекса  $\text{TiCl}_4-\text{AlR}_3$  от относительного количества АОС при полимеризации бутадиена [265–268]. Одна из возможных причин – наличие нескольких типов АЦ с различными АОС [278].

В ванадиевых катализаторах циглеровского типа органические соединения непереходного металла выполняют те же функции, что и в титановых. Правда, отличительной чертой первых является незначительная зависимость *транс*-стереоспецифичности комплексов на основе галогенидов ванадия от строения и количества АОС. Считается, что соединения четырех- или пятивалентного ванадия легче восстанавливаются АОС, чем производные  $\text{Ti}^{4+}$ .

Так, в работе [279] показано, что уже эквимольные количества  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  очень быстро (1–2 с) практически полностью алкилируют  $\text{VCl}_4$  до  $\text{VCl}_3\text{R}$ . Последнее соединение не активно в полимеризации олефинов и также быстро (за 10–15 с при  $-10^\circ\text{C}$ ) претерпевает восстановительное деалкилирование с образованием соединения  $\text{V}^{3+}$ . Рассмотрение реакции  $\text{VCl}_4$  с  $\text{R}_x\text{Al}_2\text{Cl}_{6-x}$  для  $x = 2–6$  показало, что скорость алкилирования (и восстановления) ванадия понижается с уменьшением количества алкильных групп в АОС. При  $x = 4–6$  АОС с небольшими алкильными группами реагируют

быстрее ( $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_4\text{H}_9$ ). Предполагают, что АЦ полимеризации является “биметаллический димер алюминия и ванадия”, в котором переходный металл имеет степень окисления +3 [279].

Естественно, на степень восстановления ванадия оказывает влияние не только природа АОС и его относительное содержание в реакционной среде. Имеет значение время и температура формирования каталитического комплекса. Например, при понижении температуры до  $-78^\circ\text{C}$  требуется четырех-пятикратный избыток  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и несколько минут для полного восстановления  $\text{VCl}_4$  в  $\text{V}^{3+}$ . Использование “более мягкого” восстановителя  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  приводит к образованию в аналогичных условиях от 3 до 9%  $\text{V}^{4+}$  [280]. Необычно то, что дальнейшее восстановление  $\text{VCl}_3$  быстрее и глубже протекает с  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  по сравнению с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Если для системы на основе  $\text{VCl}_4$  и АОС (общей формулы  $\text{R}_x\text{Al}_2\text{Cl}_{6-x}$  при  $x = 2–6$ ) предполагают наличие одного типа АЦ [280], то в случае  $\text{VOCl}_3$  это нельзя утверждать однозначно. В работе [281] показано, что максимальное количество  $\text{V}^{3+}$  образуется при эквимольном соотношении  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ . В то же время максимальную активность при полимеризации изопрена данная система проявляет при  $\text{Al} : \text{V} = 1.5–2.0$ , причем микроструктура ПИ и константа скорости реакции роста зависят от соотношения компонентов катализатора [169]. В первую очередь это связывают с наличием нескольких типов АЦ, содержащих, в частности, различные АОС в лигандном окружении  $\text{V}^{3+}$ .

В работах [168, 282] изучена восстанавливающая способность различных моно- и дизамещенных производных триэтилалюминия, которые могут возникать как промежуточные продукты в реакции между  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{R}_3\text{Al}$ . Показано, что  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlRCl}_2$  реагируют предпочтительно по связи  $\text{V=O}$ ,  $\text{RAICl}(\text{OR})$  – по связи  $\text{V}-\text{C}$ ,  $\text{R}_2\text{Al}(\text{OR})$  – в равной мере по обоим направлениям, а  $\text{RAI}(\text{OR})_2$  при  $20^\circ\text{C}$  в бензole не реагирует с  $\text{VOCl}_3$ . Для  $\text{AlR}_3$  максимум содержания  $\text{V}^{3+}$  приходится на соотношение  $\text{Al} : \text{V} = 1$ . В случае  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и  $\text{AlR}_2(\text{OR})$  указанная выше зависимость имеет асимптотический характер с выходом на плато также при  $\text{Al} : \text{V} \geq 1$ , причем  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  является более сильным восстановителем (90%  $\text{V}^{3+}$  против 60% для  $\text{R}_2\text{Al}(\text{OR})$ ) [282].

Сопоставление данных по влиянию природы соединения ванадия (мы ограничимся только хлоридами) и АОС, их соотношения на валентность переходного металла и максимальную активность показывает, что зачастую используемые количества АОС выше, чем требуется для достижения наибольшей концентрации  $V^{3+}$ . Конечно, это связано, в первую очередь с функциями, которые АОС выполняет в катализитическом комплексе.

В последнее время в синтезе полидиенов широко используют катализаторы Циглера–Натта в сочетании с алкиалюмоксанами. Интерес к таким системам возник в связи с обнаружением активирующего действия примесей и добавок воды на процесс гомо- и сополимеризации олефиновых и диеновых мономеров. Эффект активации наблюдали при подаче компонентов катализатора, обеспечивающей предварительное взаимодействие воды с алюминийалкилом; он был объяснен образованием в системе продуктов неполного гидролиза АОС – алкиалюмоксанов [283].

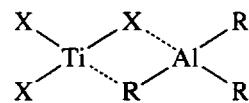
Если алюмоксаны используют вместо алюминийалкилов в галоидсодержащих катализитических комплексах, то обращения стереоспецифичности не происходит [167]. Картина меняется при замене в системе на основе  $V(\text{AcAc})_3$  триалкиалюминия на алюмоксан. Если сокатализатором является  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , то комплекс формирует 1,2-ПБ [164]. ПБ, полученный на  $V(\text{AcAc})_3$ –МАО при  $\text{Al} : V = 10$  и 30, содержит соответственно 87 [166] и 90% транс-1,4-звеньев [284, 285]. Увеличение соотношения  $\text{Al}:V$  до 1000 вызывает повышение содержания 1,4-транс-структур до 100% [167]. Несмотря на такие относительно большие количества МАО, общая его концентрация невысока благодаря низкому содержанию  $V(\text{AcAc})_3 - 1 \times 10^{-4}$  моль/л. Конверсия бутадиена составляет 47% за 15 мин при 15°C. Полимер имеет высокую ММ ( $[\eta] = 3.2$  дл/г). Иными словами, данная система обладает рабочими характеристиками, вполне приемлемыми для промышленного использования.

Природа мономера и условия проведения полимеризации также влияют на микроструктуру полимеров. Бутадиен и цис-изомер пентадиена в присутствии  $V(\text{AcAc})_3$ –МАО дают 1,4-транс-полимеры как при низкой, так и при комнатной температуре. Изопрен, 2-этилбутадиен-1,3 и транс-2-метилпентадиен-1,3 при низкой температуре (ниже –20°C) образуют преимущественно 1,4-транс-полимеры, а при комнатной – смешанной цис/транс-структурой [285].

### Предполагаемые механизмы стереорегулирования при координационной полимеризации диенов

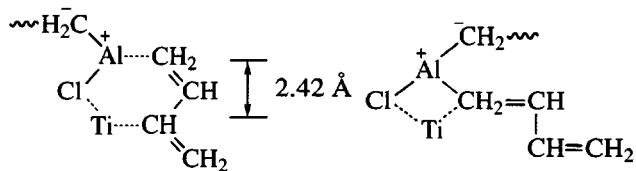
Выяснению строения АЦ и механизма полимеризации 1,3-диенов под влиянием катализаторов на основе переходных металлов посвящено большое число работ. Несмотря на то, что в настоящее время выяснены еще не все аспекты механизма полимеризации, некоторые вопросы, связанные с этой проблемой, исследователям удалось решить, а в случае других – дать разумное объяснение.

Первые представления о механизме полимеризации под действием систем Циглера–Натта, предусматривали рост цепи по связи C–Al алюминийорганического соединения, скоординированного с солью переходного металла [286]. По мнению Натта, каталитический центр имеет конфигурацию биметаллического электронодефицитного мостикового соединения, в котором атомы Ti и Al связаны атомами галоида и алкильными группами [287]



Полимеризация предположительно протекает через стадию образования  $\pi$ -комплекса мономера с переходным металлом с последующим внедрением его в мостик, в котором алкильная группа связывает Al и Ti, т.е. мономер присоединяется по связи C–Al.

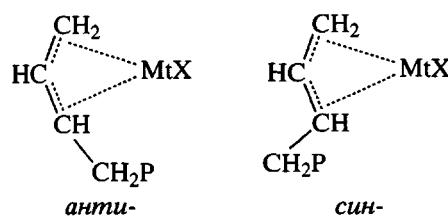
В работах Furukawa [288, 289] предложен иной подход к рассмотрению природы стереоспецифичности действия циглеровских систем, в котором использована теория многоцентровых координационных катализаторов. По его мнению, стереорегулирование при полимеризации диенов связано с реакционной формой самого мономера. На основании того, что длина связи переходный металл (Mt)–углерод коррелирует с электроотрицательностью металла, был сделан вывод, что сильно поляризованные соли металлов способны осуществлять 1,4-транс- и 1,2-присоединение:



Авторы [290] предполагают, что при взаимодействии компонентов гетерогенных катализаторов Циглера–Натта ( $R_nM't + MtCl_3$ ) формируются три типа биметаллических АЦ: АЦ-1 (“гrot”), АЦ-2 (“цветок”) и АЦ-3 (“калитка”), определяющих стереоспецифичность их действия. Специфическое расположение атомов  $Mt$ ,  $Mt'$ ,  $Cl$ ,  $C$  и  $H$  в АЦ-1 на кристаллической поверхности  $MtCl_3$ , с одной мостиковой связью между  $Mt$  и  $Mt'$  определяет образование *транс*-1,4-полидиенов. Для АЦ-2 возможно формирование двух мостиковых связей между  $Mt$  и  $Mt'$ , что в совокупности с энергетическими факторами определяет образование *цикло*-1,4-полидиенов. АЦ-3, благодаря большей, чем у АЦ-1 и АЦ-2, координационной сфере и слабому взаимодействию между  $MtCl_3$  и  $R_nM't$  позволяет получать 1,2-(3,4)-полидиены. На основании приведенных данных сделан вывод, что стереоспецифичность действия катализаторов Циглера–Натта определяется структурой координационной сферы АЦ, типом координации (мо-

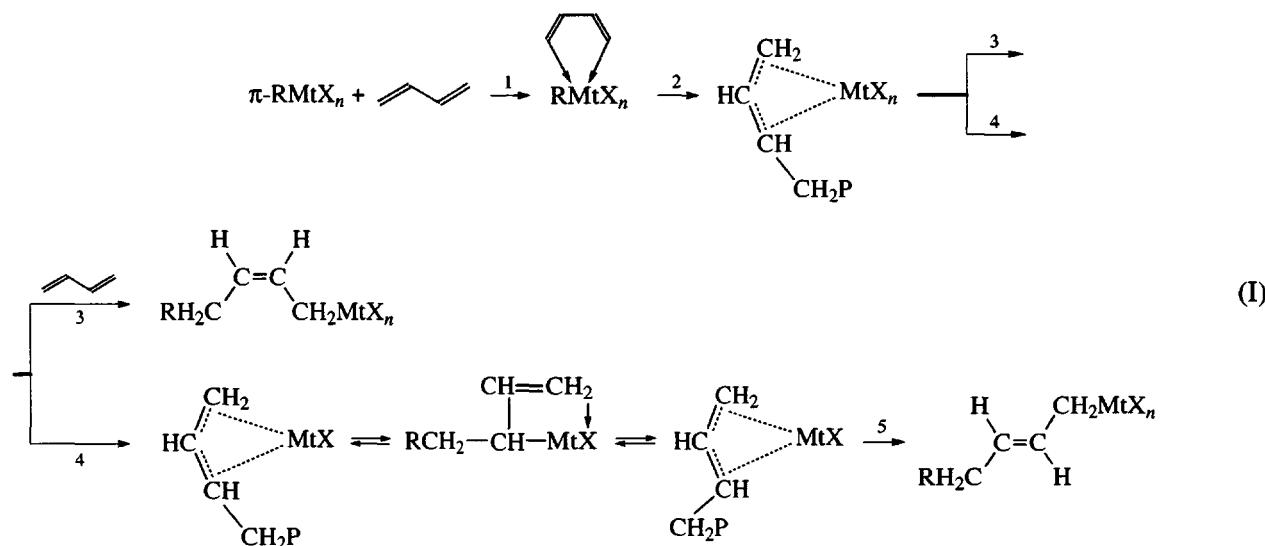
но- или бидентантной), а также строением мономера.

Долгоплоском с сотрудниками [1, 291, 292] предложена схема формирования 1,4-*цикло* и 1,4-*транс*-звеньев при полимеризации диенов, основанная на определяющей роли *анти-син*-изомеризации  $\pi$ -алкенильного АЦ. Предполагается, что концевые звенья растущих полимерных цепей могут существовать в виде двух возможных конфигураций



(Р – растущая полимерная цепь).

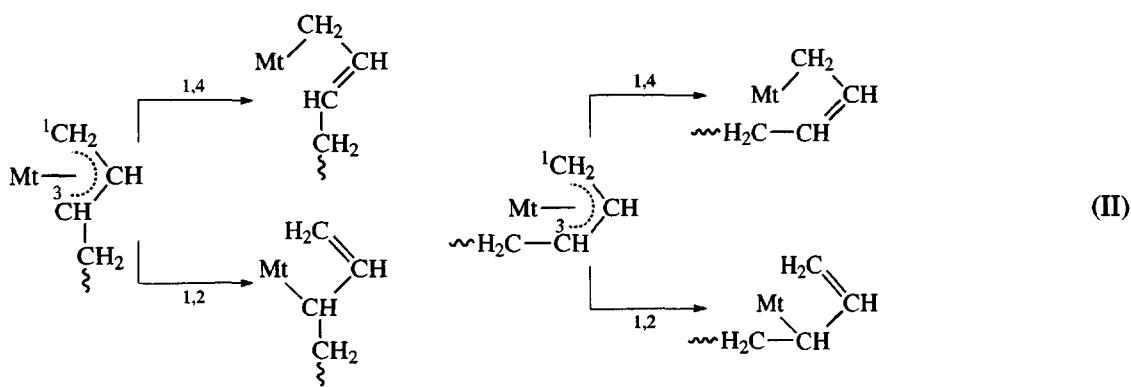
В механизме стереорегулирования [1, 291, 292]



( $Mt$  – Ti, Ni, Co, V), предполагается, что диен координируется на металле как бидентантный лиганд, и первичное его присоединение приводит к образованию *анти*-структур концевого звена (схема I, направление 2). Последующее встраивание этого звена в полимерную цепь ведет к формированию *цикло*-структур (схема I, направление 3). Возникновение *транс*-звеньев в полимере обуслов-

лено возможным протеканием *анти-син*-изомеризации концевого звена (схема I, направление 4).

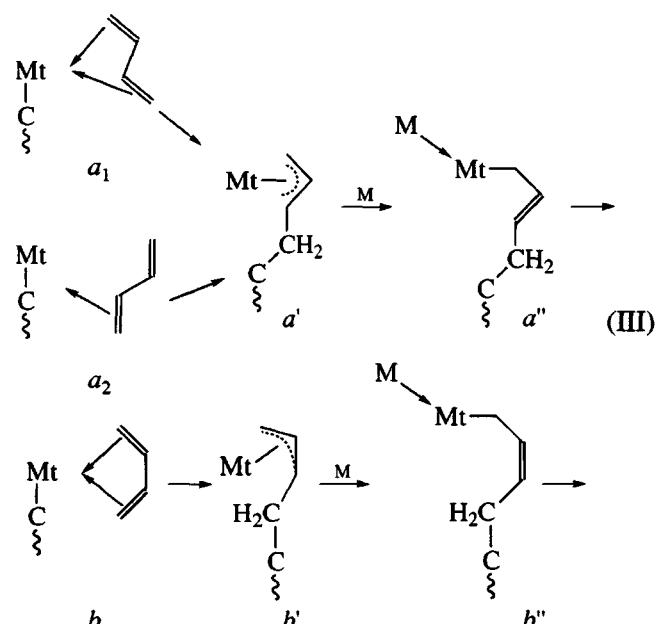
Образование 1,2-, а не 1,4-звеньев зависит от того, с какими атомами углерода реагирует новая молекула мономера (с атомами  $C_1$  или  $C_3$   $\eta^3$ -бутиенильной группы) [293, 294]. Как *син*-, так и *анти*-бутиенильные группы могут приводить к формированию 1,2- или 1,4-структур:



Наиболее важными факторами, определяющими реакции мономера с атомами  $C_1$  или  $C_3$ , являются следующие: присутствие около них заместителей, что может сделать один атом углерода более реакционноспособным, чем другой; тип координации мономера; структурные характеристики катализитического комплекса.

При 1,4-полимеризации несимметричных мономеров, например изопрена или пентадиена-1,3, возможно 1,4- или 4,1-внедрение. Если симметричные диены приводят к формированию бутенильной группы только одного вида, то в случае несимметричных мономеров могут образоваться две различные  $\eta^3$ -бутенильной группы. Каждая из них может существовать в *син*- или *анти*-форме.

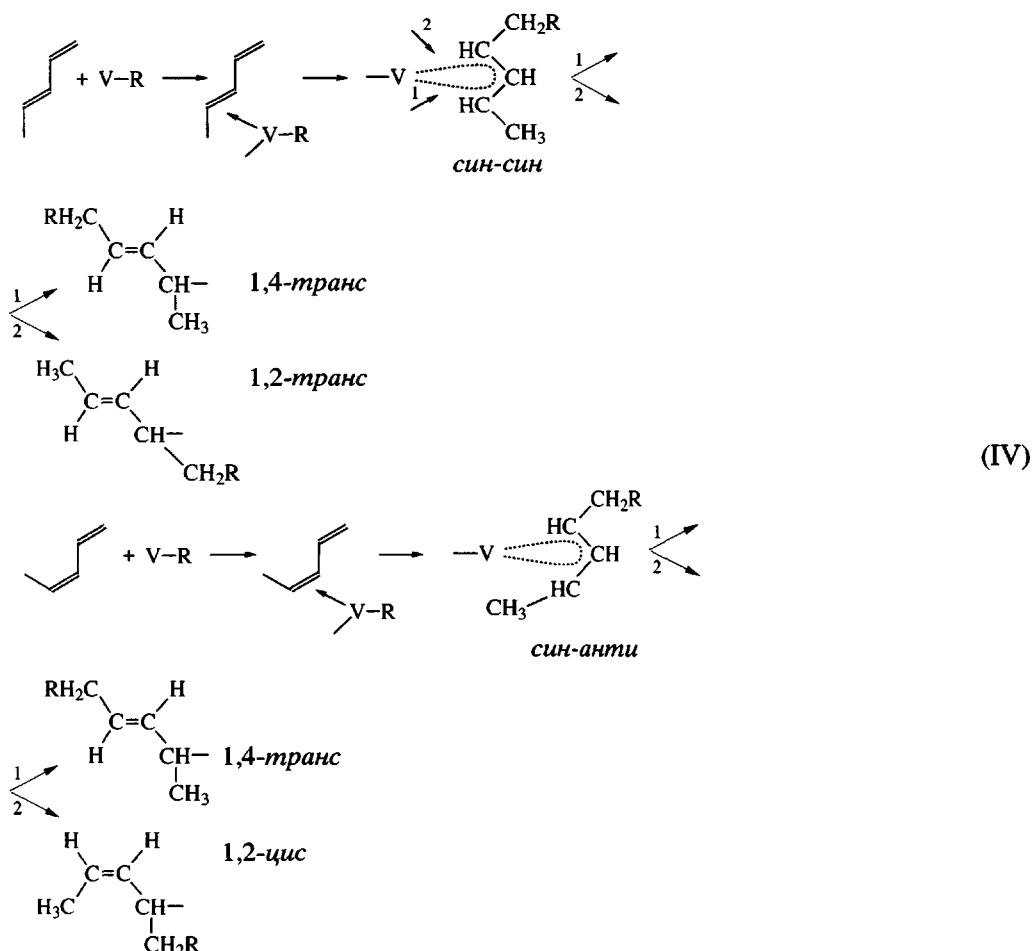
Механизм формирования полимеров, содержащих в цепи 1,4-*транс*- и 1,2-звенья, заключается в том, что стадии внедрения мономера предшествует *анти-син-изомеризация* бутенильной группы. Предлагаемый авторами [295] подход к интерпретации механизма образования полимеров основан на следующих положениях.  $\eta^3$ -Бутенильная группа (*син*- или *анти*-) является хиральной независимо от того, какие заместители находятся у атомов углерода. Внедрение новой молекулы мономера приводит к образованию бутенильной группы, которая в зависимости от ориентации входящей молекулы мономера относительно последнего звена имеет ту же или противоположную хиральность, что и предшествующая группа. При формировании 1,4-*циклоизотактических* и 1,4-*цикло-синдиотактических* полимеров мономер координируется в  $\eta^4$ -*цикло*-форме. При образовании 1,4-*транс*- или 1,2-стереорегулярных полимеров тип координации диена не так прост. 1,4-*транс*-Полимер может получаться не только при  $\eta^2$ -*транс*- или  $\eta^4$ -*транс*-координации, но также и при  $\eta^4$ -*цикло*-координации мономера по пути  $b \rightarrow b' \rightarrow a' \rightarrow a''$ :



Аналогично этому 1,2-звено может возникать из *син*- или *анти*-формы бутенильной группы.

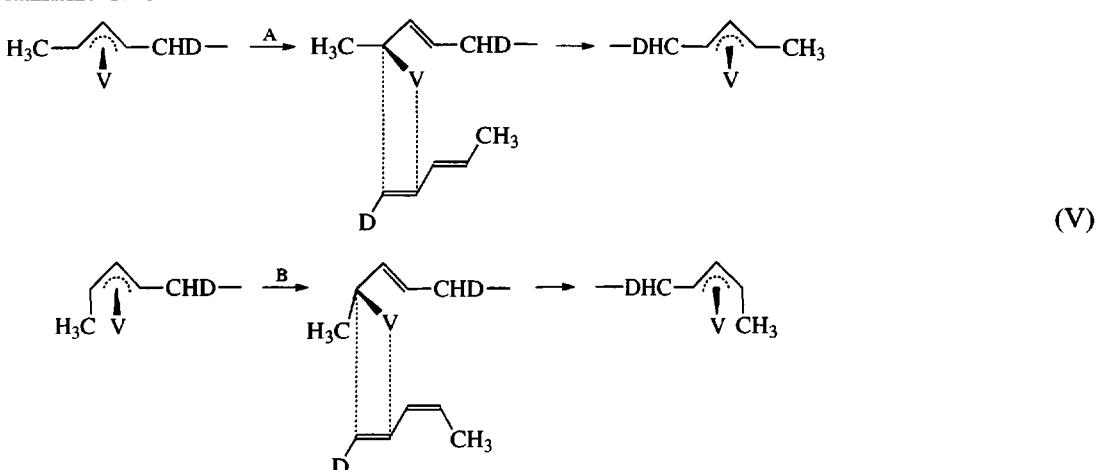
Таким образом, эти исследования показывают, что при полимеризации диенов под действием металлоорганического соединения переходного металла стереоспецифичность действия катализаторов определяется соотношением скоростей роста цепи и *анти-син-изомеризации АЦ*.

Как отмечено выше, в работе [156] установлено, что под влиянием катализатора  $VCl_3 \cdot 3TGF \cdot Al(i-C_4H_9)_3$  в стереоспецифическую *транс*-полимеризацию вступают оба изомера пентадиена-1,3, причем с близкой скоростью. Предложена схема монодентантной координации *транс*- и *цикло*-изомеров пентадиена-1,3 внутренней двойной связью у атома ванадия АЦ и внедрение мономера по связи V-C с образованием стабильного 1,3-замещенного, *син-син* (в случае *транс*-пентадиена-1,3) или *син-анти* (в случае *цикло*-пентадиена-1,3)  $\pi$ -алкенильных комплексов:



В работах [296, 297] предложена следующая схема внедрения диена по связи ванадий–алкенильная группа (схема V) на основании изу-

чения продуктов полимеризации дейтерированных производных *транс*-(A) и *цис*-пиперилена (B)



Предполагается, что оба изомера мономера координируются на АЦ одной двойной связью (между первым и вторым атомами углерода) и внедрение происходит через *цис*-присоединение диена, находящегося в трансоидной конформации. Доказано, что

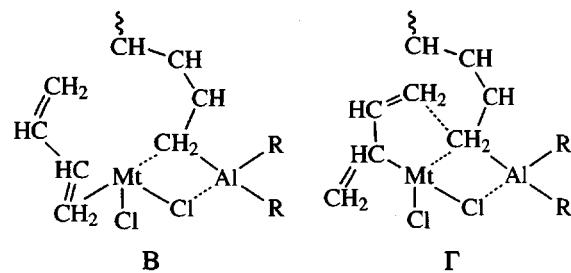
*цисоидная конформация (B) невыгодна, а изомеризация *цис*-пиперилена в *транс*-форму не идет.*

В работе [298] предложен новый подход к рассмотрению механизма взаимодействия конца рас-

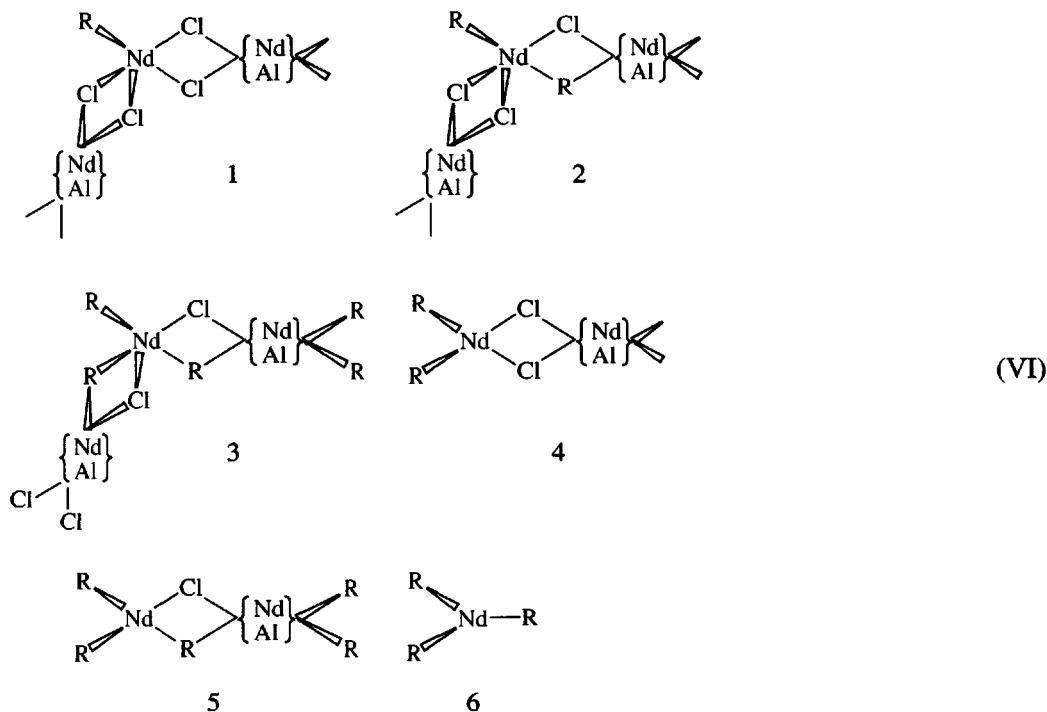
тущей полимерной цепи с диеном, основанный на анализе электронных и структурных характеристик АЦ и мономера. Предполагается, что диен координируется не на атоме металла, а по концевому звену, что не требует предварительной изомеризации мономера из термодинамически более выгодной транссоидной конформации в цисоидную. Диен может координироваться по алкенильной группе как в цисоидной, так и в транссоидной конформациях, зеркально повторяя при этом структуру АЦ (*анти-* или *син-*). Если по электронным и стерическим параметрам первоначально образованные АЦ имеют *анти*-форму кротильной груши, то диен, координируясь на ней в цисоидной форме, будет внедряться, давая *цис*-звено в полимере; если же центр живет долго и *анти-син*-изомеризация успевает пройти [1], то мономер координируется по *син*-алкенильной группе АЦ в транссоидной форме, и идет *транс*-полимеризация.

Авторами работы [299] предложен еще один механизм реакции роста, определяющий особенности и стереорегулирования и региоселективности. Квантово-химическими расчетами показано, что на первой стадии реакции роста (когда происходит координация мономера) энергетически выгодной является монодентантная координация бутадиена в транссоидной конформации на ванадиевых АЦ, тогда как на титановых АЦ выгодна как монодентантная, так и бидентантная координация мономера. Это обуславливает преимущественное образование комплексов ванадиевых центров с транссоидными конформерами бутадиена, а для титановых центров возможно образование комплексов как с цисоидными, так и транссоидными конформерами диена. Вы-

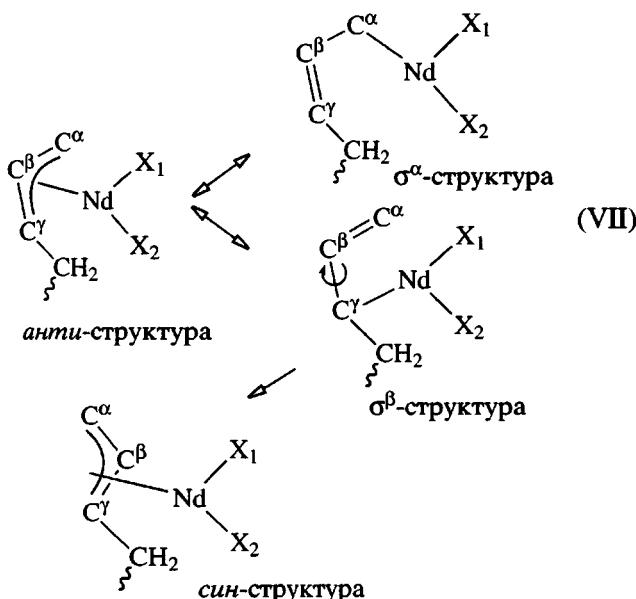
сокая стабильность концевого звена, находящегося преимущественно в  $\pi$ -состоянии, приводит к тому, что после координации диен “вынужден” изомеризоваться из транссоидной конформации в цисоидную, и только после этого может участвовать в реакции внедрения. Такая последовательность стадий определяет и *цис*-стереоспецифичность и региоселективность при полимеризации диенов. Если времени нахождения АЦ в  $\sigma$ -состоянии достаточно для протекания элементарного акта реакции внедрения (это может быть при отсутствии  $\pi$ -стабилизации), то нет надобности в  $\sigma$ -стабилизации центров путем образования комплексов типа В, и реакция начинается с формирования комплекса Г, в котором диен будет участвовать в термодинамически выгодной транссоидной конформации, т.е. растущая полимерная цепь будет обогащаться *транс*-звеньями.



В работе [300] показано, что при полимеризации диенов под действием лантанидных катализаторов, в последних могут существовать, по крайней мере, шесть типов АЦ, отличающихся как ближайшим окружением атома лантанида (содержанием атомов Cl и C), так и количеством связей лантанид–C, по которым происходит рост полимерной цепи.



Фигурные скобки в структурах центров указывают на то, что в этом месте может находиться атом либо Nd, либо Al. Естественно, что соотношение между типами центров 1–6 (схема VI) зависит от природы и условий формирования данной катализитической системы. Кроме того, существование  $\sigma$ -связей Nd–R в представленном выше виде маловероятно. Они стабилизируются за счет образования ареновых комплексов с ароматическим растворителем, либо мостиковых комплексов с АОС (здесь они не показаны), либо благодаря  $\pi$ -аллильному связыванию концевого звена растущей цепи с атомом Nd (если катализатор готовят с добавками диена или если полимеризация уже идет). Считают, что  $\pi$ -аллильная структура является основной формой существования АЦ в лантанидных системах [301, 302]; имеет место также  $\pi$ - $\sigma$ -равновесие металл-углеродных связей, и внедрение молекул диена происходит либо по  $\sigma^\alpha$ , либо по  $\sigma^\beta$ -связи Nd–C с образованием 1,4- или винильных звеньев соответственно



Важно отметить, что в реакции внедрения по связи Nd–C $^\alpha$  участвует только одна двойная связь диена. Вторая – делокализована, взаимодействует только с атомом Nd и создает возможность для последующего формирования (одновременно с протеканием реакции внедрения)  $\pi$ -аллильной связи между вновь образуемым концевым звеном и переходным металлом. Существенно то, что диены в трансoidной конформации по чисто геометрическим причинам не способны одновременно фиксировать неустойчивую  $\sigma$ -структуру АЦ и участвовать в реакции внедрения. Иными словами, при взаимодействии с делокализованной структурой АЦ в реакции внедрения могут участвовать только цисоидные конформеры диена. Та-

ким образом, *цис*-стереоспецифичность лантанидных систем обусловлена тем, что вследствие энергетического преимущества  $\pi$ -состояния АЦ времени жизни концевого звена в  $\sigma$ -состоянии не хватает для протекания элементарного акта внедрения.

В то же время ситуация может измениться в сторону увеличения этого времени при уменьшении количества электроноакцепторных атомов в координационной сфере лантанидов, которые способствуют  $\pi$ -аллильному связыванию концевого звена растущей полимерной цепи с атомом лантанида. Тогда диены могут непосредственно атаковать связь Nd–C $^\alpha$  одной из своих двойных связей. При этом диены, естественно, находятся в наиболее термодинамически выгодной для раствора конформации – трансoidной. Отсюда можно ожидать проявления *цис*-стереоспецифичности АЦ типа 1–5 (схема VI) и *транс*-стереоспецифичности – центрами типа 6. В работе [300] квантово-химическими расчетами моделей центров типа 2 и 5 показано, что в последнем случае более выгодна  $\sigma$ -структура.

Косвенным подтверждением рассматриваемого предположения служат и результаты экспериментальных исследований: образование только соединений RNdCl<sub>2</sub> и R<sub>2</sub>NdCl (но не NdR<sub>3</sub>) при взаимодействии NdCl<sub>3</sub> и AlR<sub>3</sub> [303], т.е. нет “заготовок” для *транс*-регулирующих центров типа 6 (схема VI).

Замена AlR<sub>3</sub> на более сильный алкилирующий агент (например, реагент Гриньяра) может приводить к появлению таких центров, а следовательно, и к *транс*-стереоспецифичности. О системе NdCl<sub>3</sub> · 3ТБФ–Mg(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(*i*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), позволяющей получать высокостереорегулярный *транс*-ПБ (95% 1,4-*транс*- и 5% 1,2-звеньев), сообщено выше [225].

Присутствие в катализитической системе одновременно нескольких типов АЦ должно приводить к “уширению” ММР полимеров. Это согласуется с результатами последних исследований [304], в которых показана кинетическая неоднородность АЦ. Независимо от природы АОС при полимеризации диенов под действием неодимовых катализаторов формируются АЦ четырех типов, из которых образуются полидиены с различной ММ. Предполагается, что два АЦ из пяти возможных *цис*-регулирующих центров обладают примерно равной реакционной способностью [300].

Таким образом, неослабевающий интерес теоретиков к катализу под действием катализаторов Циглера–Натта породил большое число различ-

ных представлений о механизме полимеризации. Однако экспериментальные и спектральные методы исследования природы АЦ и реакций, протекающих на них, затруднены и приводят к неоднозначным выводам. Исследователи до сих пор не пришли к единому мнению относительно строения АЦ, их комплексов с мономерами.

На наш взгляд, достоверными необходимо считать следующие факты: координация диена на АЦ обратима; концевое звено растущей полимерной цепи может быть связано с атомом металла АЦ как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связью; реакция внедрения диенов происходит по  $\sigma$ -связи металл-углерод; концевое звено может претерпевать анти-син-изомеризацию в термодинамически более выгодный син-изомер АЦ; в этом случае внедрение следующей молекулы диена приводит к транс-звену; в каталитической системе возможно существование нескольких типов АЦ.

## СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ 1,4-транс-ПОЛИДИЕНОВ

### *1,4-транс-Полибутадиен*

Методами стереоспецифической полимеризации получено четыре типа стереорегулярных полимеров бутадиена: 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2-изотактический и 1,2-синдиотактический ПБ. Последние три – кристаллизующиеся линейные полимеры белого цвета, способные образовывать волокна. 1,4-цис-ПБ, статистические и блок-сополимеры ПБ, содержащие менее 70–90% 1,4-транс- или 1,2-звеньев изотактической или синдиотактической структуры – эластомеры [305]. 1,4-транс-ПБ образует кристаллы с псевдогексональной элементарной ячейкой; конфигурация цепи – зигзаг; он является единственным полидиеном, содержащим мезофазы, приближающиеся по структуре к жидкокристаллическим. С ростом содержания 1,2-звеньев в полимере температура фазовых переходов кристалл-мезофаза и мезофаза-изотропный расплав уменьшается, приводя к более узкой температурной области существования мезоморфного состояния. При концентрации 1,2-звеньев около 30 мол. % ПБ теряет способность к образованию мезофазы [306].

Интересно, что 1,4-транс-ПБ характеризуется двумя температурными интервалами плавления: 50–70 и 135–155°C [307], так как существует в двух энантиотропных кристаллических модификациях. Несмотря на это, полимер имеет очень низкую температуру стеклования ( $-90^{\circ}\text{C}$ ), и такой положительный факт можно реализовать на практике в тех случаях, когда удается уменьшить кристалличность ПБ (при вулканизации, сополиме-

ризации и т.п.). Температура размягчения, прочность, твердость, эластичность ПБ возрастают с увеличением содержания 1,4-транс-звеньев и повышением ММ. По твердости и эластичности при комнатной температуре он близок к 1,4-транс-ПИ, но уступает ему по прочности. Степень кристалличности ПБ, содержащего 99% 1,4-транс-звеньев, достигает 70–80%. Она понижается с уменьшением содержания этих звеньев, повышением температуры и увеличением степени вулканизации. Кристалличность полимера, содержащего 65–75% 1,4-транс-звеньев, незначительна и полностью исчезает после вулканизации. Термодинамическая гибкость макромолекул транс-ПБ близка к гибкости цепей 1,4-транс-ПИ и выше, чем у 1,4-цис-изомеров ПБ [305].

В силу различных причин, которые практически связаны не с физико-химическими свойствами транс-1,4-ПБ, а с историческими аспектами развития полимерной химии и технологии, этот полимер в чистом виде используют мало. Вулканизаты гомо-1,4-транс-ПБ отличаются высокими модулями, твердостью и износостойкостью. По износостойкости они намного превосходят вулканизаты натурального и бутадиен-стирольного каучуков; по прочности, относительному удлинению и эластичности они близки к вулканизатам бутадиен-стирольного каучука.

1,4-транс-ПБ хорошо совмещается с 1,4-цис-бутадиеновыми, бутадиен-стирольными, бутадиен-нитрильными каучуками, бутилкаучуком [305] и может быть использован как упрочняющая добавка к эластомерам [175]. Полимер представляет интерес для производства подошвенных резин, настилов для полов, прокладок и других технических изделий (для которых требуется высокая износостойкость в сочетании с большой твердостью и хорошими прочностными свойствами). Из смеси натурального или бутадиен-стирольного каучуков в сочетании с транс-ПБ рекомендуют изготавливать также шинные резины [308].

Интересный способ получения композиции двух полимеров описан в работах [309–311]. Ее формируют последовательной полимеризацией бутадиена с двумя катализаторами различной стереоспецифичности. Процесс начинают в присутствии 1,4-транс-регулирующего катализатора, состоящего из  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$  или  $\text{VO}(\text{AcAc})_2$  [311] и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), после чего в раствор добавляют  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  [309] или  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  [311] и продолжают полимеризацию в этом растворе, получая 1,4-ПБ с содержанием 1,4-цис-звеньев от 80 до 90%. Авторы [310, 312] предлагают отобрать навеску полимера (содержание 1,4-транс-звеньев

до 99%), полученного на первой стадии полимеризации с ванадиевыми катализаторами, и продолжить синтез отдельно с добавлением новой порции мономера в присутствии кобальтовых систем. Полученные полибутадиеновые композиции также содержат большое количество 1,4-*цис*-звеньев. Их вулканизаты характеризуются высоким сопротивлением раздиру и могут применяться при изготовлении автопокрышек.

Композиции на основе *транс*-ПБ обладают также хорошими электроизоляционными свойствами; их используют для капсулирования сухих электрических трансформаторов [313], изоляции электрических кабелей [314].

#### *1,4-транс-Полизопрен*

*1,4-транс-ПИ* является одним из немногих синтетических полимеров, который имеет аналоги в природе (гуттаперчу и балату), применяемых ранее в заметных масштабах.

Синтетическая гуттаперча или *1,4-транс-ПИ* – кристаллический пластик, отличается от природных аналогов высокой чистотой, менее регулярной структурой (содержание *транс*-звеньев 93–99%), более высокой ММ и несколько большей разветвленностью. Также существует в трех полиморфных кристаллических модификациях:  $\alpha$  (возникает только в напряженном полимере),  $\beta$  и  $\gamma$  (период идентичности 4.7 и 8.8 Å, температура плавления находится в интервале 55–54 и 64–74°C соответственно).

Полимер характеризуется высокой озоностойкостью, устойчивостью к действию HF и HCl, щелочей, жиров и масел, чрезвычайно малым водопоглощением.

Вулканизация при температурах ниже температуры плавления кристаллических образований *1,4-транс-ПИ* дает вулканизаты со свойствами, характерными для кристаллических полимеров (высокие модули, твердость, пониженное относительное удлинение). Высокотемпературная вулканизация приводит к образованию мягких резин. Как и в случае натурального каучука, введение активного наполнителя мало отражается на прочности при растяжении, уменьшает эластичность и повышает сопротивление раздиру, износостойкость, твердость и модули вулканизатов.

Вулканизаты синтетической гуттаперчи имеют высокие механические свойства, безусадочные, стойки к истиранию, многократным деформациям; по последним двум параметрам они превосходят вулканизаты натурального каучука. *1,4-транс-ПИ*

хорошо совмещается со всеми каучуками, полиолефинами, полиамидами [315].

Все эти свойства обусловливают возможность применения синтетической гуттаперчи для изоляции подводных и подземных кабелей, для производства ремней и транспортерных лент. Полимер используют в качестве адгезивной прослойки для дублирования тепло-, вибро- и звукоизолирующих материалов. Есть примеры применения синтетической гуттаперчи также в химическом машиностроении (футеровка аппаратуры), для изготовления спортивного инвентаря и других изделий спецназначения (шлемы и противоударные жилеты) [316].

Признано перспективным применение синтетической гуттаперчи в качестве добавок, повышающих когезионную прочность сырых резиновых смесей на основе СКИ-3 в производстве шин большегрузных автомобилей [317]. При этом возрастают также выносливость при многократном изгибе, понижается модуль внутреннего трения и динамический модуль саженаполненных вулканизатов.

Как правило, вследствие высокой молекулярной массы *1,4-транс-ПИ* имеет высокую пластичность (вязкость) по Муни (свыше 150), что затрудняет его последующую переработку. При высокотемпературном (130–140°C) вальцевании синтетической гуттаперчи пластичность по Муни можно понизить до 25–40, пластичность по Карреру возрастает с 0.05–0.1 до 0.65–0.70 [148]. При этом полимер сохраняет высокие физико-механические показатели.

Авторы работы [318] показывают целесообразность введения синтетической гуттаперчи в композиции с натуральным, бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуками, причем указывают на использование водорода в качестве передатчика цепи при синтезе *1,4-транс-ПИ* нужной ММ на новых модифицированных титановых катализаторах, состав которых не раскрывается. Вулканизаты этих смесей обладают отличными динамическими механическими свойствами, особенно сопротивлением качению и влажному торможению, имеют более высокие модули, большую износостойкость и устойчивость к истиранию. В работе [319] детально рассмотрены особенности вулканизации *1,4-транс-ПИ* и натурального каучука, их смесей. Показано, что химия вулканизации этих двух полимеров значительно отличается. Это следует учитывать при получении вулканизатов смесей. Использование неоптимизированных связывающих рецептур может привести к ухудшению физико-механических свойств вулканизатов [320]. Авторы патента [321] предлагают использовать

при изготовлении шин, имеющих хорошее сцепление с мокрой дорогой, еще более сложные композиции, включающие 1,4-цик-ПИ, 1,4-транс-ПБ (вместо синтетической гуттаперчи) и 3,4-ПИ.

Высокая адгезия синтетической гуттаперчи к металлам, коже и другим материалам позволяет использовать полимер в различных kleевых композициях, для приготовления импрегнированных тканей, обувного проката (самонесущей адгезивной ленты, которую активируют нагреванием) [322].

1,4-транс-ПИ обладает всеми свойствами, необходимыми для использования его в ортопедии и восстановительной хирургии (термопластичность, прочность, большая жесткость, способность сохранять приданную форму). Полимер должен содержать не менее 85% 1,4-транс-звеньев и иметь  $M = (85-200) \times 10^3$  и 20–40% кристаллической фазы [323, 324]. Отмечена также возможность применения в ортопедии вспененной синтетической гуттаперчи [325].

На основе синтетической гуттаперчи разработан материал "Поливик" медицинского назначения. Оптимальное сочетание прочностных и термопластичных свойств этого материала позволяет с успехом использовать его для внешнего экспресс-протезирования в условиях ортопедо-травматологического отделения [326]. Корсеты, шины, туторы и другие лечебные изделия изготавливают непосредственно на больном с возможной дополнительной корректировкой требуемого участка. Материал не раздражает кожу, изделия легки, эстетичны и гигиеничны. Они намного удобнее и дешевле сложных традиционных ортопедических изделий из металлов и кожи, их использование позволяет существенно упростить методики лечения некоторых врожденных дефектов опорно-двигательного аппарата детей любого возраста.

Предложены фиксирующе-реклинирующий корсет [327] и внешний компрессионно-дистракционный аппарат из поливика [328] для лечения компрессионных переломов нижнегрудных и поясничных позвонков, который позволяет достичь активизации больного на четвертый-пятый день, сохранить динамический стереотип, что не происходит при традиционных методах лечения.

#### *Применение олигопипериленов*

Олигомеры пиперилена с преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев, полученные катионной полимеризацией, представляют интерес в качестве сырья для синтеза многочисленных продуктов. Они легко подвергаются окислительной полимеризации по двойным связям, что позволяет

применять их в качестве заменителей растительных масел. Так, для производства олифы и других лакокрасочных материалов используют олигомеры пиперилена, синтезированные в присутствии  $TiCl_4$  [329],  $P_2O_5$  [330],  $Al(i-C_4H_9)Cl_2$  [331]. Олигопиперилен, полученный под действием  $CH_3COOH$  [50], рекомендован в качестве основы быстровысыхающих лаков и присадок.

Катионной полимеризацией промышленной пентадиеновой фракции синтезируют вязкие продукты, которые далее идут на изготовление импрегнированного графита – нового конструкционного материала для защиты химической аппаратуры от агрессивных сред [332].

Введение олигопентадиенов значительно увеличивает прочность соединения резины с различными армирующими материалами. При этом сохраняются удовлетворительные технологические характеристики резиновых смесей [333].

#### *транс-Полипиперилен*

1,4-транс-ППД, полученный на модифицированных ванадий-титановых катализаторах циглеровского типа, имеет  $M = (5-7) \times 10^5$ , температуру стеклования  $-50^\circ C$  и плавления (текучести)  $80^\circ C$  [237]. Испытания показали, что резиновые смеси на его основе обладают высокими значениями когезионной прочности. Полимер можно использовать в качестве добавок (взамен натурального каучука) в каучуки общего назначения для улучшения их характеристик. Так, в случае СКИ-3 когезионная прочность последнего повышается до уровня натурального каучука [237].

Удовлетворительные пленкообразующие свойства и адгезия к каркасным поливинилхлоридным пленкам позволяет рекомендовать 1,4-транс-ППД в качестве kleевого покрытия в производстве обувных термопластичных материалов [237].

#### *Свойства и применение сополимеров*

Более широкое применение находят сополимеры, содержащие в своем составе звенья 1,4-транс-полидиенов, в первую очередь ПБ.

Бутадиен сополимеризуется с другими мономерами практически всеми известными способами (радикальной, ионной, ионно-координационной). Цель – повышение прочностных и усталостных свойств ПБ, придание повышенной масло- и бензостойкости, адгезии и других специальных свойств. Наибольшее практическое значение имеют эмульсионные сополимеры бутадиена со стиролом [334, 335] или  $\alpha$ -метилстиролом, (мет)акрилонитрилом,

метилметакрилатом и с производными винилпиримидина. Полибутадиеновые звенья в них находятся преимущественно в 1,4-*транс*-конфигурации, что связано в первую очередь с радикальным механизмом образования этих сополимеров.

Среди сополимеров, синтезируемых под влиянием стереоспецифичных координационных систем (ванадиевые комплексные катализаторы), принципиально новыми являются чередующиеся сополимеры, например бутадиена с этиленом [336] и пропиленом [337, 338], в которых бутадиеновые звенья находятся в 1,4-*транс*-конфигурации. Отличительной особенностью этих сополимеров является наличие шести углеродных атомов в элементарном звене, а также боковой метильной группы в случае сополимеризации с пропиленом. Все это приводит к замедлению процесса кристаллизации (по сравнению с 1,4-*цикло*-ПИ) и понижению температуры как кристаллизации, так и стеклования. В общем, бутадиен-пропиленовый каучук можно рассматривать как перспективный эластомер для шинной и резино-технической промышленности, где требуется повышенная эластичность при низких температурах и высокое сопротивление тепловому старению [31].

При сополимеризации бутадиена с изопреном на хромокислом катализаторе получают статистические 1,4-*транс*-сополимеры; при содержании звеньев изопрена 20–90% они аморфны. Ненаполненные вулканизаты кристаллического сополимера с 10% изопрена характеризуются высоким модулем Юнга (25 МПа) и высокой прочностью при растяжении (19 МПа) [305].

В связи с тем, что на хроморганических производных полимеризация диенов протекает по механизму “живых” цепей, открывается возможность получения новых видов полимеров типа термоэластопластов. Так, путем последовательного введения в систему бутадиена и изопрена может быть получен блок-сополимер, в котором кристаллический 1,4-*транс*-полибутадиеновый участок плавится в области 125–140°C, а гибкий участок представляет собой статистический аморфный 1,4-*транс*-сополимер бутадиена и изопрена с температурой стеклования примерно –90°C [1].

Эластомерные сополимеры бутадиена и пиперилена, в которых звенья обоих диенов имеют 1,4-*транс*-конфигурацию, характеризуются высокой когезионной прочностью и клейкостью [339], стойкостью к механической и термоокислительной деструкции [340] и нашли применение при изготовлении шин [157, 341]. Вулканизаты таких сополимеров обладают повышенным сопротивлением разрастанию трещин, сопротивлением

раздиру. Каучуки, полученные сополимеризацией бутадиена с другими сопряженными диенами (изопреном, пипериленом), содержат в бутадиеновой части 80–95% 1,4-*транс*-звеньев; они могут быть использованы для покрытия мячей для гольфа [334], в качестве заменителей гипса в ортопедии, для изготовления сеток для париков и других целей [342, 343].

### *транс*-Полихлоропрен

Большинство 1,4-*транс*-полидиенов являются термопластами, имеющими иногда несколько температур плавления в зависимости от кристаллической модификации (1,4-*транс*-ПИ, 1,4-*транс*-ПБ). Естественно, термопластические свойства зависят от природы и количества заместителей в полимерах. Но есть и исключения, например ПХП, содержащий в основном звенья в 1,4-*транс*-конфигурации. Кстати, из 1,4-*транс*-ПХП методом инверсии связей (перевода 1,4-*транс*-этиленовых связей в 1,4-*цикло*-ПХП) получен 1,4-*цикло*-ПХП, но он оказался не каучукоподобным, а порошкообразным продуктом [344].

Хлоропреновый каучук является одним из первых промышленных синтетических каучуков и обладает рядом ценных свойств: кристаллизация при растяжении обуславливает высокую прочность ненаполненных вулканизатов; кроме того, они обладают высокой пластичностью и удовлетворительной эластичностью. Наиболее важные специфические свойства резин из ПХП: масло-, бензо-, озона-, свето-, тепло- и огнестойкость, хорошая адгезия ко многим субстратам, малая газопроницаемость. Благодаря указанным выше свойствам, а также хорошей совместимости с другими эластомерами хлоропреновый каучук находит широкое применение в автомобильной, строительной, электротехнической, кабельной, резино-технической и обувной отраслях промышленности.

Основной потребитель ПХП – промышленность резино-технических изделий (производство конвейерных лент, приводных ремней, рукавов, уплотнительных деталей и прокладок, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами). Хлоропреновые каучуки вытеснили все другие типы каучуков в производстве клиновых ремней, где они обеспечивают наиболее длительный срок службы. ПХП находит применение при изготовлении защитных оболочек морских, шахтных и других видов кабелей и при обкладке химической аппаратуры.

Из хлоропреновых каучуков изготавливают амортизирующие фундаменты для тяжелых станков, уплотнительные и амортизирующие про-

кладки при строительстве мостов и высотных зданий. Жесткий ПХП, получаемый без регулятора ММ, применяют в обувной промышленности для получения креповой подошвы. Есть примеры использования ПХП в качестве важной составной части термопластичной композиции в сочетании с синтетической гуттаперчей [345] или теплостойких связующих на основе ПХП в сочетании с фенолформальдегидными смолами [346].

Интересен подход к получению эластомерных композиций путем смешения растворимого и гель-содержащего ПХП. Последний получают отдельно при эмульсионной полимеризации диена в присутствии какого-либо бифункционального сшивющего агента, типа дивинилбензола [347], или даже три- или тетрафункциональных сшивящих агентов [348]. В то же время композицию из смеси гель-содержащего и безгелевого ПХП можно получать в одном реакторе, вводя на разных этапах полимеризации дополнительное количество передатчика цепи [349]. Для получения смеси с высокими характеристиками смачивания используют комбинацию высокомолекулярного ( $M > \times 10^5$ ) и низкомолекулярного ( $M < 2 \times 10^4$ ) ПХП. Последний выступает как пластификатор [350].

Очень часто полихлоропреновые изделия получают непосредственно из латексов после эмульсионной полимеризации. Области применения синтетических латексов, в том числе хлоропреновых, разнообразны и непрерывно расширяются. Значительную часть их расходуют в производстве губчатых резин и других латексных изделий (перчатки, радиозондовые оболочки), kleev [351] (в том числе используемых в обувной промышленности вместо kleev из натуральной гуттаперчи), при производстве полимерцементов, улучшении качества асфальтовых дорожных покрытий [352], отделке натуральной кожи, в качестве грунтов при изготовлении искусственной кожи, связующего для нетканых изделий [353]. Эмульсионной полимеризацией получены высококонцентрированные (до 55%) дисперсии ПХП [354].

Много работ посвящено улучшению эксплуатационных свойств полихлоропреновых латексных kleev, которые по прочности склеивания уступают только полиуретановым. Основным приемом является сополимеризация хлоропрена с функциональными мономерами (акрилонитрилом, 2,3-дихлорбутадиеном, олефинами акрилового ряда) [355, 356]. В работе [357] для повышения адгезии, а также устойчивости к расслоению kleevых композиций на основе хлоропрена предлагаю вводить в них 1–20% поливинилацетата или хлорированные полиолефины и эпоксидные соединения [358].

Радикальный способ полимеризации хлоропрена позволяет регулировать его технологические свойства под конкретные изделия. Речь идет, в частности, о жидком ПХП. Изделия из него сохраняют все свойства резин на основе высокомолекулярного ПХП, но значительно снижаются энергозатраты, облегчается процесс приготовления резиновых смесей, появляется возможность использовать прогрессивные методы формования и литья.

### Другие 1,4-транс-полидиены

Имеются немногочисленные примеры получения транс-полимеров из других замещенных со-пряженных 1,3-диенов.

Полимер из 2-этилбутадиена с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев синтезируют с помощью тех же катализаторов, что и синтетическую гуттаперчу, но с невысокими скоростями, например с использованием  $VCl_3-Al(C_2H_5)_3$  ( $Al : V = 3.5$ ). Полидиен отличается низкой температурой плавления ( $42^\circ C$ ), вероятно, из-за объемных боковых этильных групп [359]. В то же время 2,3-диметилбутадиен при полимеризации в гептане на  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  ( $Al : Ti = 1 : 4$ ) образует продукт с температурой плавления  $253-259^\circ C$  и  $[\eta] = 0.5-1.3$  дL/g [360]. Введение в изопрен вместо метильной более объемных групп, например фенильной или 2-третбутильной, приводит к S-циклической конформации двойных связей в мономере, и в итоге образуются только 1,4-циклические полимеры [361].

В случае 2-метилпентадиена-1,3 скорость транс-полимеризации по сравнению с пентадиеном-1,3 существенно снижается. Так, на комплексе  $Ti(OC_4H_9)_4-VCl_3-Al(i-C_4H_9)_3$  ( $Ti : V : Al = 1 : 2 : 20$ ) конверсия мономера за 26 суток при комнатной температуре составляет около 50% [362]. Полимер состоит практически только из 1,4-транс-звеньев с двумя температурами плавления ( $182$  и  $192^\circ C$ ). Катализатор  $CoCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ -тиофен (тиофен :  $Al : Co = 200 : 200 : 1$ , бензол,  $0^\circ C$ ) образует аморфный полимер с содержанием 1,4-транс-структур 94%, аналогично комплексам  $VCl_3$  или  $VOCl_3$  с  $Al(C_2H_5)_3$ .

Ванадиевый катализатор  $VCl_3-Al(i-C_4H_9)_3$  ( $Al : V = 5.8$ ) способен полимеризовать сопряженный диен –  $\alpha$ -мирцен (2-метил-6-метилен-1,7-октадиен) с образованием жестких полимеров высокой ММ; данные полимеры содержат некоторое количество геля, вероятно, из-за участия двойных связей боковых заместителей в реакциях сшивания [363]. Все эти случаи полимеризации и образующиеся продукты представляют пока только научный интерес.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов / Под ред. Платэ Н.А. М.: Мир, 1978.
3. Стереорегулярные каучуки / Пер. с англ. под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. 1. С. 492.
4. Komatsu K., Nishiyama S., Ohshima N., Sakabe N. Pat. 1341988 Gr. Brit. 1974.
5. Ирако К., Фудзио Р., Кодзима М., Ониси А. Заявка 48-8259 Япония. 1973 // РЖХим. 1974. 7C319П.
6. Gehrke K., Roth C. // Plast. und Kautsch. 1974. В. 21. № 5. С. 337.
7. Boor I.J. Ziegler Natta Catalysis and Polymerizations. New York; San Francisco: Acad. Press, 1979.
8. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
9. Оливэ Г.Х., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
10. Yoshii F., Hayakawa N., Tocshihiko A. // Kobunshi ronbunshu. 1975. V. 32. № 12. P. 717 // РЖХим. 1976. 12C180.
11. Miyata M., Takemoto K. // J. Macromol. Sci. A. 1978. V. 12. № 5. P. 537.
12. Miyata M., Tsuzuki T., Takemoto K. // Macromol. Chem., Rapid. Commun. 1987. V. 8. № 10. P. 501.
13. Gueorguiev S.K., Evloguieva K.A. // Докл. Болг.АН. 1975. Т.28. № 8. P. 1073.
14. Hanlon T.L., Kavchok R.W., Bauer R.G. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 1. P. 193.
15. Petit A., Cung M.T., Neel J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 4. P. 1093.
16. Petit A., Cung M.T. // Conv. Ital. Sci. Macromol. 1983. V. 2. № 6. P. 117.
17. Иванов В.С., Медведев Ю.В., Василенко В.Ф., Брегер А.Х., Осипов В.Б., Гольдин В.А. // Высокомолек. соед. 1963. Т.5. № 8. С. 1255.
18. Miyata M., Noma F., Osaki Y., Takemoto K., Kamachi M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1986. V. 24. № 9. P. 457.
19. Иванов В.С., Сухих Т.А., Медведев Ю.В., Брегер А.Х., Осипов В.Б., Гольдин В.А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 782.
20. Sozzani P., Silvestro G.D., Grassi M., Farina M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2532.
21. Audisio G., Silvani A., Zetta L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 29.
22. Farina M., Audisio G., Natta G. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 19. P. 5071.
23. Miyata M., Kitahara Y., Takemoto K. // Polym. Bull. 1980. V. 2. № 10. P. 671.
24. Farina M., Silvestro G.D., Sozzani P. // Macromol. Chem., Rapid. Commun. 1981. V. 2. № 1. P. 51.
25. Farina M., Silvestro G.D. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 2. S. 241.
26. Brockhues F.B., Miller K.L. Pat. 3190865 USA. 1965.
27. Lawrence T. Pat. 3393187 USA. 1968.
28. Hohmann G., Konter W., Mullere E., Musch R., Wending P. Pat. 4786698 USA. 1988.
29. Mamoru N., Yasuhiro S. Pat. 4234704 USA. 1980.
30. Branlard P., Sauterey F. Pat. 5053468 USA. 1991.
31. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И.В. Л.: Химия, 1983.
32. Карапетян Н.Г. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 828.
33. Kiyonobi M., Hideji O., Yasuaki S. Pat. 3919281 USA. 1975.
34. Биешев Я.Х., Свирский С.Э., Монаков Ю.Б., Ляпина Н.К., Толстиков Г.А. // Докл. АН ССР. 1988. Т. 301. № 2. С. 362.
35. Биешев Я.Х., Свирский С.Э., Монаков Ю.Б., Шаванов С.С., Толстиков Г.А. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1988. № 2. С. 8.
36. Биешев Я.Х., Вахрушева Н.А., Свирский С.Э., Монаков Ю.Б. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1988. № 12. С. 8.
37. Биешев Я.Х., Свирский С.Э., Вахрушева Н.А., Козлов В.Г., Сигаева Н.Н., Чернова В.А., Монаков Ю.Б. // Производство и использование эластомеров. 1990. № 2. С. 17.
38. Ениколоян Н.С., Олейник Э.Ф. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 973.
39. Ishida H., Yamaji I. // Kobunshi ronbunshi. 1975. V. 32. № 6. P. 357 // Chem. Abstrs. 1975. V. 83. 132051r.
40. Gaylord N.G., Matyska B., Mach K., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 10. P. 2493.
41. Денисова Т.Т., Лившиц И.А., Герштейн Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 880.
42. Richardson W.S. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 70. P. 325.
43. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: Wiley, 1982.
44. Ferington T.E., Tobolsky A.V. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. № 122. P. 25.
45. Колбасов В.Ф., Кутепов Д.Ф. М., 1978. 19 с. – Деп. в ВИНТИ 23.06.78, № 2105.
46. Купер В. // Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966. С. 299.

47. Колбасов В.Ф., Кутепов Д.Ф., Кульчицкий В.И., Санина Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1984. № 3. С. 631.
48. Кутепов Д.Ф., Кульчицкий В.И., Колбасов В.Ф., Михайлов В.Н. М., 1975. 17 с. – Деп. в ВИНТИИ 08.10.75, № 2843.
49. Бабкина М.М., Добровинский Л.А., Мартыненко-ва Р.А., Яблоновская С.Д., Шамаев В.С., Юницкий И.Н., Лившиц Р.М., Долецкая Г.А. // Пакокрасоч. материалы и их применение. 1981. № 6. С. 9.
50. Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Монаков Ю.Б., Иванов Г.Е., Масагутов Р.М., Рафиков С.Р., Максимов С.М., Антонов А.А., Иванов А.Ф. А.с. 670578 СССР // Б.И. 1979. № 24. С. 80.
51. Минскер К.С., Захаров В.П., Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б., Берлин А.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1895.
52. Федорова Р.И., Низова С.А., Белов П.С., Антар О.М., Омаров О.Ю. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 4. С. 942.
53. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры, процессы с переносом электрона / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Мир, 1971.
54. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974.
55. Beilin S.J., Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. № 5. P. 409.
56. Розинова О.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1985.
57. Friedmann G., Brini M., Deluzarche A., Meillard A. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 12. P. 3636.
58. Афанасьев И.Д., Лившиц И.А., Петров Г.Н. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 1. С. 95.
59. Лившиц И.А., Афанасьев И.Д., Герштейн Е.Р. // Каучук и резина. 1969. № 2. С. 4.
60. Лившиц И.А., Денисова Т.Т. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 1. С. 98.
61. Арест-Якубович А.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1141.
62. Байдакова З.М., Науманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 114.
63. Zolling R.J. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 10. P. 4251.
64. Байдакова З.М., Москаленко Л.Н., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2268.
65. Байдакова З.М., Кристальный Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. Р. 2036.
66. Kaufmann F., Alev S., Collet A., Shue F. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 4. P. 209.
67. Kistler J.P., Schue F., Dole-Robbe J.P., Maillard A., Brini M., Deluzarche A. // Bull. Soc. Chim. France. 1964. № 12. P. 3149.
68. Singer H., Richter S., Mertens W. Pat. 117885 DDR. 1975.
69. Pyke J. Pat. 3836513 USA. 1974.
70. Минскер К.С. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 94.
71. Greenberg H., Hansley V. Pat. 3067187 USA. 1962.
72. Hansley V.L., Greenberg H. // Rubber. Chem. Technol. 1965. V. 38. № 2. P. 103.
73. Kogure A., Komatsu K., Nishiyama S., Nobuyuki S. Pat. 3953409 USA. 1976.
74. Grinninger L.D. Pat. 3706721 USA. 1972.
75. Maringer M.F. Pat. 3449469 USA. 1969.
76. Hirota J., Itoyama K., Komatsu K., Akio N. Pat. 4097661 USA. 1978.
77. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. // Makromol. Chem. 1962. B.56. № 2. S.224.
78. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G. // Makromol. Chem. 1963. B.69. № 1. S.163.
79. Dall'Asta G. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2397.
80. Dall'Asta G., Motroni G. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2405.
81. Natta G. // Makromol. Chem. 1965. B.81. № 2. S. 253.
82. Calderon N., Ofstead E.A., Allen J.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2209.
83. Calderon N., Judy W.A. Pat. 1124456 Gr. Brit. 1965.
84. Calderon N., Ofstead E.A., Ward J.P., Allen J.W., Scott K.W. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 15. P. 4133.
85. Kormer V. A. // Proc. IUPAC Symp. on Macromolecules. Budapest, 1969. P. 31.
86. Gunther G., Haas F., Marwede G., Nutzel K., Oberkirch W., Pampus G., Schon N., Witte J. // Angew. Makromol. Chem. 1970. B.14. S. 87.
87. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. // Angew. Chem. 1964. B.76. № 18. S. 765.
88. Calderon N., Morris M.C. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 6. P. 1283.
89. Dall'Asta G., Manetti R. // Rend. Accad. Naz. Lincei. 1966. V. 41. № 5. P. 351.
90. Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., Ward J.D. // Adv. Chem. Ser. 1969. V. 91. P. 399.
91. Dall'Asta G. // Rubber Chem. Technol. 1974. V. 47. № 3. P. 511.

92. Katz T.J. // *Adv. Organomet. Chem.* 1977. V. 16. P. 283.
93. Dall'asta G. // *Rubb. Rev.* 1974. V. 4. № 3. P. 511.
94. Холодницкая Г.В., Ковалев Н.Ф., Хайруллина Э.М., Бабицкий Б.Д. // *Каучук и резина.* 1978. № 4. С.6.
95. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Пономаренко В.И. // *Успехи химии.* 1983. Т. 52. № 5. С. 733.
96. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. // *Chim. e Ind.* 1959. V. 41. № 5. P. 398.
97. Tornqvist E.G.M., Cozewith C. Pat. 3865749 USA. 1975.
98. Natta G., Porri L., Fiore L. // *Gazz. Chim. Ital.* 1959. V. 89. № 3. P. 761.
99. Ходжемиров В.А., Заболотская Е.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // *Высокомолек. соед. Б.* 1971. Т. 13. № 6. С. 402.
100. Янкова К., Николински П., Раденков Ф. // Годишин. Висш. химико-технолог. ин-т. Бургас, 1980. Т. 15. № 2. С. 135.
101. Kakuyo M., Miyatake T., Mizunuma K., Yagi Y., Kazuhiro W. Pat. 5349034 Japan. 1993.
102. Cucinella S., Mazzei A., Marconi W., Busetto C. // *Kinetics and mechanism of polyreactions. Preprs. Budapest*, 1969. V. 2. P. 311.
103. Владимиров А.М., Гаврилова Л.А., Кроль В.А. // *Каучук и резина.* 1959. № 7. С. 6.
104. Cooper W., Vaughan G. Pat. 1007646 Gr. Brit. 1965.
105. Ходжемиров В.А., Заболотская Е.В., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // *Высокомолек. соед. Б.* 1969. Т. 11. № 12. С. 871.
106. Uetsuki M., Fujiwara Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49. № 12. P. 3530.
107. Horne S.E., Carman C.J. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1971. V. 9. № 10. P. 3039.
108. Минскер К.С., Карпасас М.М., Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р. // *Высокомолек. соед. Б.* 1987. Т. 29. № 8. С. 608.
109. Минченкова Н.Х. // Дис.... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1978.
110. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1968. Т. 11. № 10. С. 1174.
111. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1969. Т. 12. № 4. С. 504.
112. Якубчик А.И., Смирнова В.К. // *Журн. прикл. химии.* 1963. Т. 36. № 1. Р. 156.
113. Natta G., Porri L., Mazzanti G. Pat. 3550158 USA. 1969.
114. Natta G., Porri L., Mazzanti G. Pat. 536631 Italy. 1957.
115. Van Ameregen G.J. // *Adv. Chem. Ser.* 1966. V. 52. P. 136.
116. Cucinella S., Mazzei A., Marconi W., Busetto C. // *J. Macromol. Sci. A.* 1970. V. 4. № 7. P. 1549.
117. Matsuzaki K., Yasukawa T. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1967. V. 5. № 3. P. 521.
118. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Рафиков С.Р. // *Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. № 1. С. 50.
119. Туров Б.С., Виноградов П.А., Долгоплоск Б.А., Хранина Е.Н., Костина С.И. // *Докл. АН СССР.* 1962. Т. 146. № 5. С. 1141.
120. Туров Б.С., Виноградов П.А., Долгоплоск Б.А., Костина С.И. // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 151. № 5. С. 1118.
121. Lasis E., Stewart R.A. Pat. 3196143 USA. 1965.
122. Naylor Floyd E. Pat. 3896102 USA. 1975.
123. Yamamoto K., Omoto Y., Saegusa T., Furukawa J. // *Kogyo kagaku zasshi.* 1961. V. 68. № 2. P. 362 // *Chem. Abstrs.* 1961. V. 55. 15982c.
124. Tornqvist E.G.M., Cozewith C. Pat. 3642758 USA. 1972.
125. Tornqvist E.G.M., Cozewith C. Pat. 3962130 USA. 1976.
126. Cooper W., Vaughan G. // *Progr. Polym. Sci.* 1967. V. 1. P. 91.
127. Долгоплоск Б.А., Романов Л.М., Ерусалимский Б.Л., Богомольский В.Я. // *Докл. АН СССР.* 1957. Т. 115. № 4. С. 731.
128. Ерусалимский Б.Л., Фо-Сун В., Кавуненко А.П. // Тез. докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М., 1960. Т. 2. С. 355.
129. 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. 453.
130. He Jidong, Huang Baohem, Jaang Feng, Zheng Jianzhong, Xueming T. // *China Synth. Rubber Ind.* 1996. V. 19. № 1. P. 37.
131. Мушина Е.А., Габутдинов М.С., Махина Т.К., Лебедева Т.Л., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.Х., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева Ч.Б., Иванов Л.А., Гавриленко И.Ф. Пат. 2001042 Россия. 1990 // Б.И. 1993. № 44.
132. Антипов 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.

133. Накамура Тосио, Онума Хирюси, Макино Кэнъя, Тадахико Ито. Заявка 59-142211 Япония. 1984 // РЖХим. 1985. 19C395П.
134. Оно Тосио, Макино Такэя, Ито Тадахико, Хирюси Онума. Заявка 59-189105 Япония. 1984 // РЖХим. 1985. 18C421П.
135. Ямада Кунитака, Масааки Оцуру. Заявка 60-190407 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 16C434П.
136. Тосицугу А. Заявка 57-191124 Япония. 1982 // РЖХим. 1983. 13C353П.
137. Maciejewska H., Wietrzynska-Lalak Z. // Polymery. 1989. V. 34. № 6. P. 303.
138. Mushina E.A., Gavrilenko I.F., Mardanov R., Makhnina T.K., Frolov V. M., Krentzel B.A., Podolsky Y.Y., Kleiner V. I., Tinyakova E.I. // VIII Int. Symp. on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Balatonfured, 1995. P. 89.
139. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
140. Natta G., Porri L., Corradini P., Morero D. // Chim. e Ind. 1958. V. 40. № 5. P. 362.
141. Мицсеров К.Т., Кершенбаум И.Л., Лобач Р.Е., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 9. С. 673.
142. Natta G., Porri L., Mazzei A. // Chim. e Ind. 1959. V. 41. № 2. P. 116.
143. Карбонаро А. Пат. 735171 СССР. 1980 // Б.И. 1980. № 18.
144. Lovering E.G., Wright W.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 8. № 8. P. 2221.
145. Natta G. // Makromol. Chem. 1960. B.35. S.93.
146. Hill R.W., Leawood K. Pat. 3219650 USA. 1965.
147. Кривошеин В.В. Дис.... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1980.
148. Lasky J.S., Garner H.K., Ewart R.H. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1962. V. 1. № 1. P. 82.
149. Петров Г.Н., Коротков А.А. // Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М.; Л.: Химия, 1964. С. 112.
150. Муллагалиев И.Р., Марцина В.Г., Монаков Ю.Б., Минскер К.С., Рафиков С.Р. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1980. № 8. С. 3.
151. Шаталов В.П., Кривошеин В.В., Юдин В.П., Израйлит Л.Я., Радугина В.Н. Синтетический транс-1,4-полизопрен. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1976. С. 49.
152. Cooper W., Eaves D., Owen G.D.T., Vaughan G. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1963. № 4. P. 211.
153. Cooper W., Smith R.K., Stokes A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1966. V. 4. № 5. P. 309.
154. Catteral E. Pat. 3290279 USA. 1966.
155. Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Rend. Accad. Naz. Lincei. 1961. V. 31. № 8. P. 189.
156. Захарьян А.А., Фатеев О.В., Бондаренко Г.Н., Багдасарьян А.Х., Маковецкий К.Л., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 652.
157. Lauretti E., Santarelli G., Canidio A., Cargani L. // Ind. Gamma. 1980. V. 24. № 6. P. 37.
158. Шаталов В.П., Юдин В.П., Кривошеин В. В. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1977. № 6. С. 98.
159. Wilke G. // Angew. Chem. 1956. B.68. № 8. S. 306.
160. Lasky J.S. Pat. 3054754 USA. 1962.
161. Yuzi Okuzumi. Pat. 642923 Belg. 1965 // Chem. Abstrs. V. 63. 4416d.
162. Carbonaro A. Pat. 2534495 BRD. 1976.
163. Grover C.R. Pat. 1355612 France. 1964.
164. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. // Chim. e Ind. 1959. V. 41. № 6. P. 526.
165. Mazzei A., Cucinella S., Marconi W. // Chim. e Ind. 1969. V. 51. № 4. P. 374.
166. 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.
167. Ricci G., Panagia A., Porri L. // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 363.
168. Петров Г.Н., Коротков А.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 3. С. 632.
169. Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 892.
170. Савостина В.М., Опасова Р.Г., Сычева Н.В., Лобанов Ф.И. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 1. С. 41.
171. Муллагалиев И. Р. // Дис.... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1980.
172. Throckmorton M.C. Pat. 3526356 USA. 1975.
173. Throckmorton M.C. Pat. 3936432 USA. 1976.
174. Fisher E.O., Lindner H.H. // J. Organomet. Chem. 1964. V. 1. № 4. P. 307.
175. Castner Kenneth F. Pat. 5089574 USA. 1992.
176. Castner Kenneth F. Pat. 5448002 USA. 1995.

177. Кавасаки Акихиро, Танигути Масанобу, Нисияма Цунэхито. Пат. 9594 Япония. 1971 // РЖХим. 1971. 24C436П.
178. Мори Хироси, Икэда Хиродзи, Хирайнага Сигэтоси, Симицу Исamu, Когурэ Акира. Пат. 2833 Япония. 1971 // РЖХим. 1971. 20C264П.
179. Veruovic B., Krepelka J. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1971. V. 36. № 9. P. 3387.
180. Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Makromol. Chem. 1962. B.51. S.229.
181. Лившиц И.А., Денисова Т. Т., Герштейн Е. Р. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 652.
182. Beebe D.H., Gordon C.E., Thudium K.N., Throckmorton M.C., Hanlon T.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 2285.
183. Лазуткин А.М., Ващекевич В.А., Медведев С.С., Васильева В.Н. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 4. С. 859.
184. Соболева Т. В., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 4. С. 893.
185. Бабицкий Б.Д., Долгоплоск Б.А., Кормер В.А., Лобач М.И., Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 3. С. 583.
186. Dawans F., Durand J.P. // Macromol. Synth. 1985. V. 9. P. 19.
187. Taube K., Schmidt U., Gehrke J., Anacker U. // J. Prakt. Chem. 1984. V. 326. № 1. P. 1.
188. Kang Jung W., Poulton Jasow T. Pat. 5596053 USA. 1997.
189. Васильев В.А., Кормер В.А., Калиничева Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 3. С. 212.
190. Варданян Л.М., Кыонг Н.З., Коршак Ю.В., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 1. С. 19.
191. Catteral E. Pat. 963879 Gr.Brit. 1964.
192. Canale A.J., Hewett W.A. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 15. P. 1041.
193. Бабицкий Б.Д., Кормер В.А., Поддубный И.В., Соколов В.Н., Чеснокова Н.Н. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 6. С. 1295.
194. Оцуга Нариюкисукэ, Кикуми Тацуоуки, Сакагутти Акио, Икэяма Кацу, Кобаяси Судзума Pat. 26706 Япония. 1967 // РЖХим. 1969. 6C264.
195. Krepelka J., Zachoval J. // Chem. Prum. 1972. V. 22. № 12. P. 624.
196. Шмонина В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 647.
197. Гавриленко И.Ф., Стефановская Н.Н., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 2. С. 351.
198. Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л., Стефановская Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1096.
199. Соколова В.Л., Гавриленко И.Ф., Тинякова Е.И., Кофман В.Л., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 350.
200. Орешкин И.А., Черненко Г.М., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 5. С. 1102.
201. Gallazzi M.C., Bianchi F., Giarrusso A., Porri L. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 94. № 1-3. P. 108.
202. Jenkins D.K. Pat. 2118199 Gr. Brit. 1983.
203. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 147.
204. Takeshi I., Hattori Y., Yoshihiro I., Mitsuhiro I. Pat. 4931376 USA. 1990.
205. Lynch T.J. Pat. 6018007 USA. 2000.
206. Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 75.
207. Гузман И.Ш., Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Тез докл. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1982. С. 291.
208. Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Борисов Г.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.
209. Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.
210. Mazzei A. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 4. S.61.
211. Barbier-Baudry D., Bonnet F., Dormond A., Hafid A., Nyassi A., Visseaux M. // J. of Alloys and Compounds. 2001. V. 323. № 1/2. P. 592.
212. Hsieh H.L., Yeh G.H.C. // Rubber Chem. Technol. 1985. V. 58. № 1/2. P. 117.
213. Wang F.-S., Sha R.-Y., Jin Y.-T. // Sci. Sinica. 1980. V. 23. № 2. P. 172.
214. Chjungo Kesue // Sci. Sinica. 1974. V. 17. № 5. P. 656.

215. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
216. Yang J., Pang S., Ouyang J. // Gaofenxi Tongxun. 1984. № 1. Р. 73 // РЖХим. 1984. 12C197.
217. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Гузман И.Ш., Смеркин С. П., Бондаренко Г.Н., Шапиро А.М. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 2. С. 394.
218. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
219. Bruzzone M., Carbonaro A. // NATO ASI. C. 1985. V. 155. P. 387 // Chem. Abstrs. 1985. V. 103. 184268t.
220. Тюдзо Р. // Kagaku no ryoiki. J. Jap. Chem. 1982. V. 36. № 4. Р. 220 // РЖХим. 1983. 5C349.
221. Su Q., Lu Y. // Huaxue Xuebao. 1984. V. 42. № 7. P. 697 // Chem. Abstrs. 1984. V. 101. 160466p.
222. Throckmorton M.C. // Kautsch. und Gummi Kunstst. 1969. B.22. № 6. S. 293.
223. Yeh H.C., Hsieh H.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 52.
224. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1203.
225. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
226. Pat. 1348983 France. 1964.
227. Henderson J.N., Shaheen F.G. Pat. 3872071 USA. 1975.
228. Шаталов В.П., Юдин В.П., Кривошеин В.В. А.с. 418047 СССР. 1972 // Б.И. 1974. № 8.
229. Lasis E. Pat. 3347839 USA. 1967.
230. Pat. 1385778 France. 1965.
231. Beauregard R.E. Pat. 1387061 Gr. Brit. 1975.
232. Maatschappij N.V. Pat. 881212 Gr. Brit. 1961.
233. Cooper W., Vaughan G. Pat. 1024179 Gr. Brit. 1966.
234. Cooper W., Vaughan G. Pat. 3288769 USA. 1966.
235. Carrick W.L., Chasar A.G., Smith J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 20. P. 5319.
236. Makimoto I., Fujii K. Pat. 1387135 Gr. Brit. 1975.
237. Марцина В.Г. // Дис.... канд. хим. наук. Уфа: ИОХ УрО РАН, 1992.
238. Natta G., Danusso F., Slanesi D. Pat. 563350 Belg. 1958.
239. Saltman W.M. Pat. 3008945 USA. 1961.
240. Gebauer U., Oberdorfer A., Donner C., Gehrke K. // Acta Polymerica. 1990. B. 41. № 2. S. 121.
241. Gebauer U., Oberdorfer A., Donner C., Gehrke K. // Acta Polymerica. 1990. B. 41. № 6. S. 319.
242. Hanlon Thomas L. Pat. 3951936 USA. 1976.
243. Shatalov V. P., Yudin V. P., Krivoshein V. V. Pat. 1384163 Gr. Brit. 1974.
244. Beauregard R.E. Pat. 1387061 Gr. Brit. 1975.
245. Shatalov V. P., Judin V. P., Krivoshein V. V. Pat. 3808186 USA. 1974.
246. Beauregard R.E. Pat. 2209524 BDR. 1971.
247. Кривошеин В.В., Михантьев Б.И., Шаталов В.П., Юдин В.П., Санина Э.Н. Воронеж, 1976. 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 22.03.77, № 1127.
248. Кривошеин В.В., Юдин В.П., Шаталов В.П., Михантьев Б.И. Воронеж, 1977. 45 с. – Деп. в ОНИИТЭХим. 27.04.78, № 1628.
249. Пантух Б.И., Розенцвет В.Л., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1189.
250. Cooper W., Vaughan G. Pat. 1495444 BRD. 1963.
251. Owen G.D.T. Pat. 3404141 USA. 1968.
252. Owen G.D.T. Pat. 1076255 Gr. Brit. 1968.
253. Розенцвет В.А. Дис.... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1982.
254. Долидзе В.Р., Морозова Е.И., Пантух Б.И., Розенцвет В.А. А.с. 987878 СССР // Б.И. 1982. № 8.
255. Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С., Толстиков Г.А., Рафиков С. Р., Пантух Б.И., Долидзе В.Р., Легостаева Т. В. А.с. 1014167 СССР. 1982 // Б.И. 1983. № 15.
256. Greco A., Perego G., Cesari M., Cesca S. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 5. P. 1319.
257. Greco A., Perego G., Cesari M., Cesca S. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 5. P. 1333.
258. Wilchinsky Z.W., Looney R.W., Tornqvist E.G.M. // J. Catal. 1973. V. 28. P. 351.
259. Haward R.N., Roper A.N., Fletcher K.R. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
260. Пантух Б.И., Розенцвет В.А., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1186.
261. Pantukh B.I., Rozentsvet V. A., Monakov Y.B., Rafikov S.R. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 11/12. S. 732.
262. Рафиков С.Р., Минскер К.С., Толстиков Г.А., Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Ихсанов А.М., Сурков В.Д., Легостаева Т. В., Пантух Б.И. А.с. 751043 СССР. 1980 // Б.И. 1980. № 27.

263. Минченкова Н.Х., Литовская Э.А., Монаков Ю.Б., Минскер К.С., Толстиков Г.А., Рафиков С.Р. А.с. 1007238 СССР. 1982 // Б.И. 1983. № 11.
264. Пантух Б.И., Розенцвейт В.А., Долидзе В.Р., Толстиков Г.А., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минскер К.С. А.с. 1129777 СССР. 1984 // Б.И. 1984. № 46.
265. Бубнова С.В., Твердов А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
266. Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
267. Hsieh H.L., Yeh G.H.C. // Rubber Chem. Technol. 1986. V. 59. № 3. P. 120.
268. Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Савельева И.Г., Нефедьев К.В., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Монаков Ю.Б. // Баш. хим. журн. 1998. Т. 5. № 4. С. 31.
269. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Козлова О.Г., Канзарфаров Ф.Я., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 405.
270. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М., Савельева И.Г., Козлова О.И., Дувакина Н.В., Жибер Л.Г. // Докл. РАН. 1992. Т. 327. № 4–6. С. 524.
271. Несмиянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
272. Haward M., Gehrke K., Ringel M. // Plast. und Kautsch. 1975. B.22. № 3. S.233.
273. Long W.P. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 20. P. 5312.
274. Schoenberg E., Chalfant D.L., Hanlon T.L. // Adv. Chem. Ser. 1966. V. 52. P. 7.
275. Reichert K.H., Schoetter E. // Z. Phys. Chem. 1968. B.57. № 1/2. S.74.
276. Friendlander H.N., Oita K. // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 1885.
277. Vyroubal C., Trneny J.C. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1968. V. 33. № 9. P. 2983.
278. Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.
279. Datta S., Morrar F.T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6430.
280. Lehr M.H. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 2. P. 178.
281. Поздеева А.А., Вахрушева Н.А., Муллагалиев И.Р., Марцина В.Г., Садыков Р.А., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 1. С. 42.
282. Петров Г.Н., Коротков А.А. // Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. М.; Л.: Химия, 1964. С. 101.
283. Long W.P., Breslow D.S. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1975. № 3. С. 463.
284. Ricci G., Italia S., Comitani C. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 17. P. 514.
285. Ricci G., Italia S., Porri L. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 4. P. 1389.
286. Natta G., Pasquon I., Giochetti E. // Makromol. Chem. 1957. B. 24. S. 258.
287. Natta G. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1958. V. 8. № 6. P. 589.
288. Furukawa J. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1962. V. 40. № 3. P. 130.
289. Фурукава Д. // Химия и технология полимеров. 1963. № 5. С. 83.
290. Минскер К.С., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Баженов Ю.П., Захаров В.П. // Тез. докл. конф. "Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов". Черноголовка, 1998. С. 62.
291. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Соболева Т. В., Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 387.
292. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
293. Gallazzi M., Giarrusso A., Porri L. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. № 1. P. 59.
294. Porri L., Giarrusso A., Ricci G. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 405.
295. Порри Л., Джаруссо А., Риччи Д. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1698.
296. Destri S., Gatti G., Porri L. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. № 9/10. P. 605.
297. Natta G., Porri L., Corradini P. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. № 2. P. 463.
298. Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. V. 38. № 3. С. 464.
299. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н. // Баш. хим. журн. 1997. Т. 4. № 3. С. 28.
300. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 346.
301. Zhang X., Pei F., Li X. // Acta Polymerica Sinica. 1990. V. 8. № 4. P. 391.
302. Jin Y., Zhang X., Pei F.V. P. // Chin. J. Polym. Sci. 1990. V. 8. № 2. P. 121.
303. Завадовская Э.Н., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 54.
304. Сигаева Н.Н., Усманов Т. С., Будтов В.П., Спивак С. И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 112.

305. Ангерт Л.Г., Демина Н.В., Карякина М.И., Новикова Н.А., Павлов Н.Н. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 224.
306. Antipov E.M., Schklyaruk B.F., Stamm M., Fischer E.W. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 1. P. 82.
307. Nir M.M., Cohen R.E. // Rubber. Chem. Technol. 1993. V. 66. № 2. P. 295.
308. Kang J.W., Lynch T.J., Poulton J.T. Pat. 5580930 USA. 1996.
309. Motowo T., Shotaro S., Tetsuro M., Haruo U., Fumio T., Minoru K., Keiichi T. Pat. 3595850 USA. 1971.
310. Motowo T., Shotaro S., Tetsuro M., Haruo U., Keiichi T., Shinzi Y., Fuminori M. Pat. 3644585 USA. 1972.
311. Тадзака Фумио, Уэно Харуо, Сакинага Нобумаса. Пат. 48-24831 Япония. 1973 // РЖХим. 1974. 8C280П.
312. Такаяна Motoo, Сугиура Масаторо, Масаторо Тэцуо, Мацуура Тэцуо, Уэно Харуо, Цудзи Кейити, Ямомото Синдзи, Мацумото Бундоку. Пат. 42784. Япония. 1971 // РЖХим. 1972. 15C401П.
313. Bell G.M., Ridlen J.R. Pat. 4595616 USA. 1986.
314. Bell G.M., Ridlen J.R. Pat. 4485218 USA. 1984.
315. Скороходов С. С. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 815.
316. Техника и наука. 1986. № 10. С. 35.
317. Новиков А.С., Жеребкова Л.С., Девирц Э.Я., Галил-Оглы Ф.А. // Каучук и резина. 1970. № 5. С. 16.
318. Song J.S., Huang B.C., Yu D.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 81.
319. Ploenpit B., Worapong P. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 3. P. 417.
320. Ploenpit B., Sharnpoj C. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 3. P. 429.
321. Di Rossi R.R., Holtzapple G.M., Hubbell J.K., Seloover M.H., Verthe J.J. Pat. 5300577 USA. 1994.
322. Warrach W., Swinney F.B., Kent E.G. Pat. 3553051 USA. 1971.
323. Jones R.H., Wei Y.K. // J. Biomed. Mater. Res. 1971. № 1. P. 19.
324. Ashok G. // Indian Plast. Rev. 1973. V. 19. № 4. P. 9.
325. Pat. 1227053 Gr. Brit. 1971.
326. Swinney F.B. Pat. 3656476 USA. 1972.
327. Исламов С.А., Никитин В.В., Еникеев Р.И., Карамышев В.Г., Мухаметкулов М.М. А.с. 2161937 Россия. 2001 // Б.И. 2001. № 2.
328. Исламов С.А., Никитин В.В., Еникеев Р.И., Карамышев В.Г., Матвеев М.А., Исламов И.А. А.с. 2145493 Россия. 2000 // Б.И. 2000. № 5.
329. Егоричева С.А., Розенцвейт В.А., Пантух Б.И., Лившиц Р.М. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1985. № 11. С. 7.
330. Лиакумович А.Г., Лоницакова Т. И., Кирпичников П.А. А.с. 827467 СССР. 1980 // Б.И. 1981. № 17.
331. Мардыкин В.П., Ирхин Б.Л., Павлович А.В., Антипин Л.М., Зорин Б.М., Зуев В.В., Элькин Б.Л. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 5. С. 1157.
332. Ирхин Б.Л., Пономаренко В.И., Минскер К.С. // Пром-сть синтетич. каучука. Научн.-техн. сб. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. № 9. С. 18.
333. Ежов В.П., Смирнов В., Бобров А.П. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. "Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов". Кишинев, 1985. С. 90.
334. Отаке Нобуюки, Кикути Митицугу, Нисихаси Сюэзи, Осима Нобору, Фурута Исао. Заявка 58-225140 Япония. 1982 // РЖХим. 1984. 21T2075П.
335. Kawakami K. Pat. 4510291 USA. 1985.
336. Arnold M., Wohlfarth L., Reubner J. Pat. 3012217 DDR. 1992.
337. Manfred A., Lutz W., Willy F., Gunter R. // Makromol. Chem. 1991. B.192. № 4. S.1017.
338. Bauer R.R. Pat. 5229462 USA. 1993.
339. Bruzzone M., Carbonaro A., Gargani L. // Rubber Chem. Technol. 1978. V. 51. № 5. P. 907.
340. Lauretti E., Santarelli G., Canidio A., Cargani L. // Abstrs. IRC 79: Proc. Int. Rubber Conf. Venice, Milano, 1979. P. 322.
341. Sandstron P. H., Segatta T.J., Massie J.D. Pat. 5386865 USA. 1995.
342. Хироси О. Заявка 59-102907 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 9У19П.
343. Noriaki T. Pat. 2511021 France. 1983.
344. Карапетян Н.Г. // Каучук и резина. 1972. № 2. С. 5.
345. Warren G.J. Pat. 3326824 USA. 1967.
346. Kell R.M. Pat. 3242113 USA. 1966.
347. Fukuoka I., Hanabusa K., Kadowaki T., Kimura S., Kitagawa C., Nishimura T. Pat. 4146592 USA. 1979.
348. Dohi M., Kadowaki T., Yokobori K. Pat. 3849519 USA. 1974.
349. Narui M., Sakanaka Y. Pat. 4234704 USA. 1980.
350. Aoki K., Itoyama K., Oba H. Pat. 5523355 USA. 1996.
351. Harada Y., Hayashi T., Hisamasa W. Pat. 5977222 USA. 1999.

352. Christell L.A. Pat. 5087652 USA. 1992.
353. Трофимович Д.П., Черная В.В., Шепелев М.И., Космодемьянский Л.В. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 46.
354. Fitzgerald K.D. Pat. 3890261 USA. 1975.
355. Lyons D.F., Nyce J.L., Poole S.C. Pat. 5407993 USA. 1995.
356. Boldt J., Esser H.D.E. Pat. 3926880 USA. 1975.
357. Itoyama K., Kadowaki T., Matsuzawa S. Pat. 3812203 USA. 1974.
358. Fujimoto K., Onishi K., Shinichi S. Pat. 5753727 USA. 1998.
359. Marconi W., Cesca S., Fortuna C.D. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 123.
360. Yen T.F. // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 133. P. 272.
361. Stille J.K., Vessel E.D. // J. Polym. Sci. 1961. V. 49. № 152. P. 419.
362. Cuzin D., Chauvin Y., Lefebvre G. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. № 2. P. 283.
363. Marvel C.S., Nwa C.L. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 145. P. 25.

## ***trans*-1,4 Polydienes: Synthesis, Properties, and Application**

**I. R. Mullagaliev and Yu. B. Monakov**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

**Abstract**—This paper presents a comprehensive survey of the state of the art in the field of *trans* polymerization of conjugated dienes (butadiene, isoprene, *cis* and *trans* isomers of piperylene, chloroprene) occurring via free-radical, ionic, and ion-coordination mechanisms. Factors promoting the formation of *trans*-1,4 units in polydiene macromolecules are analyzed. The greatest attention is focused on Ziegler–Natta catalysts: the influence of the nature of transition and non-transition-metal compounds and conditions of preparing catalytic complexes and polymerization on the activity and *trans* stereospecificity of catalysts and the molecular characteristics of the resulting polydienes, is considered. The structure of the active centers of Ziegler catalytic systems and the tentative mechanisms of *trans* regulation are discussed. It is shown that there is a relationship between the nature of monomers and the properties of the related polydienes. The application areas of *trans* polymers of butadiene, isoprene, piperylene, and chloroprene are cited.