ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 4, с. 540–549

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:547(315+256.2)

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА С ЛАНТАНОИДНЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ В СОЧЕТАНИИ С АЛКИЛАЛЮМОКСАНАМИ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Л. А. Нехаева*, В. М. Фролов*, Н. А. Коноваленко***, Л. И. Вышинская**, И. Н. Тихомирова***, В. Л. Ходжаева*, Б. Ф. Шклярук*, Е. М. Антипов*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

***Открытое акционерное общество "Воронежсинтезкаучук"
394014 Воронеж, ул. Лебедева, 2

Поступила в редакцию 21.05.2002 г.
Принята в печать 10.11.2002 г.

Синтезированные каталитические системы $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2$ТГФ–метилалюмоксан и версатат неодима в сочетании с изобутилалюмоксаном и различными добавками, а также без них, были использованы для стереоспецифической полимеризации бутадиена и его сополимеризации с изопреном. Методами спектроскопии ИК-, ЯМР ^{13}C, ДСК, рентгенографии и ГПХ изучены структура и свойства образующихся полимеров с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев (70–99%). При полимеризации в присутствии соединений неодима и дидима образуются 1,4-*цис*-ПБ как с метил-, так и с изобутилалюмоксаном; соединения Co, V и Ti в сочетании с метилалюмоксаном в аналогичных условиях также приводят к 1,4-*цис*-ПБ, а с изобутилалюмоксаном – к 1,2-*синдио*-ПБ. Обсужден механизм реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Лантаноидные каталитические системы в сочетании с алюминийорганическими соединениями являются перспективными катализаторами для полимеризации диенов [1, 2]. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена под влиянием каталитических систем на основе карбоксилатов редкоземельных элементов и алюмоорганических соединений позволяет получать 1,4-*цис*-ПБ с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев [3, 4]. Карбоксилаты лантаноидов в сочетании с триизобутилалюминием (**ТИБА**) или диизобутилалюминийгидридом (**ДИБАГ**) и галогенсодержащим соединением в течение длительного времени применяют для полимеризации сопряженных диенов [5, 6], причем интенсивность экспериментальных работ в этой области не ослабевает до настоящего времени.

После открытия Kaminsky высокоэффективных и стереоспецифических металлоценовых катализаторов для полимеризации олефинов [7–11], содержащих в своем составе метилалюмоксан (**МАО**), каталитические системы этого типа стали применять для полимеризации диенов [12–15].

В продолжение работ по полимеризации диенов с различными каталитическими системами и алкилалюмоксанами [16–23] в настоящей статье изложены результаты исследования полимеризации бутадиена в присутствии лантаноидных каталитических систем, включающих метил- или изобутилалюмоксан (**ИБАО**). Для сравнения с традиционными системами в работе наряду с алюмоксанами использованы также алкилы алюминия.

E-mail: nekhaev@ips.ac.ru (Нехаева Лидия Алексеевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление каталитической системы. Синтез $NdCl_3$

Смесь оксида неодима и NH_4Cl в массовом отношении 1 : 2 растирали в ступке. Однородную массу помещали в термостойкой колбе в печь. После продувки сухим аргоном в течение 5 мин смесь нагревали до 150°C и выдерживали при этой температуре 2–3 ч, затем 3–4 ч при 250–300°C. После охлаждения печи отбирали пробу на растворение. При получении прозрачного раствора обогрев прекращали. Затем подключали вакуум (266–1330 Па) и нагревали печь в течение 2–3 ч до 350°C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 12–30 ч. Установку отключали, печь охлаждали до 60°C, а вакуум заменяли аргоном.

Синтез $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ$

1 стадия. К 1 г (0.041 моля) Mg в 25 мл ТГФ добавляли 6 мл (0.062 моля) хлористого аллила в 10 мл ТГФ. После добавления хлористого аллила смесь кипятили в течение 1 ч, охлаждали и выдерживали в течение ночи; нормальность полученного реактива Гриньяра была равна единице.

2 стадия. К 3.64 г (0.045 моля) $NdCl_3$ в 40 мл ТГФ при перемешивании и охлаждении до 0°C медленно прибавляли 3.2 мл 1 N AllMgCl (0.032 моля) в ТГФ. От первых капель реактива Гриньяра цвет раствора из бледно-сиреневого становился светло-зеленым. После прибавления AllMgCl температуру реакционной смеси поднимали до 20°C и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили в вакууме. Получено 5.6 г (0.0094 моля) бледно-зеленого вещества состава $NdAll_2Cl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ$. Вычислено, %: Cl 29.77; Mg 8.15; найдено, %: Cl 29.26; Mg 8.48. Вещество чувствительно к кислороду.

$Nd(COOR)_3$ готовили из водного раствора $NdCl_3$ и натриевых солей карбоновых кислот. Карбоксилат неодима извлекали толуолом. Толуольный раствор подвергали азеотропной перегонке для удаления воды.

Толуол промывали H_2SO_4 для удаления ненасыщенных соединений, водой до нейтральной реакции, высушивали $CaCl_2$ в течение 24 ч, кипятили над Na в течение 5 ч, затем перегоняли в атмосфере азота и хранили над молекулярными ситами. МАО и ИБАО готовили прямым гидролизом $Al(CH_3)_3$ или $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ при соотношении AlR_3 : : H_2O = 2 в растворе толуола, при температуре = = –14°C и продолжительности реакции 20 ч. Для сравнения брали МАО и гексаизобутилалюмоксан фирмы "Witco". Использовали бутадиен (99.5%) производства Воронежского завода СК, изопрен Стерлитамакского завода "Каучук", обработанный дилитийполидивинилом с последующей перегонкой. Мономеры дополнительно осушали пропусканием через колонки с оксидом алюминия и хранили над молекулярными ситами.

Полимеризация бутадиена

В оттренированную ампулу в токе аргона засыпали $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ$, затем ампулу с катализатором охлаждали смесью спирта и твердого CO_2 до –78°C, добавляли раствор бутадиена в толуоле и МАО. Ампулу запаивали и ставили в термостат. Условия опытов приведены в табл. 1. Полимер выделяли водной обработкой. В качестве стабилизатора использовали ионол. Вместо толуола в некоторых опытах брали циклогексан в смеси с ТГФ.

При использовании в качестве катализатора карбоксилата неодима или дидима (Di) в стеклянную ампулу в вакууме при температуре –78°C конденсировали необходимое количество осушенного бутадиена. Затем в токе аргона добавляли осушенный толуол, толуольный раствор ИБАО и толуольный раствор карбоксилата неодима или дидима. Ампулу запаивали и помещали в термостат. Полимеризацию проводили в условиях, приведенных в табл. 2 и 3. Полученный полимер осаждали изопропиловым спиртом. В качестве стабилизатора использовали ионол. Полимер промывали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянной массы.

Сополимеризация бутадиена с изопреном

При сополимеризации бутадиена с изопреном после ввода всех упомянутых ранее компонентов добавляли сомономер. Далее процесс осуществляли так же, как при полимеризации. Условия проведения опытов указаны в табл. 1.

Таблица 1. Результаты полимеризации бутадиена и его сополимерзации с изопреном в присутствии каталитической системы $AlI_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ–МАО$ (время реакции 20 ч)

Образец, №	Растворитель	[Mt]* × 10^3, моль/л	Мольное соотношение Al : Mt	T, °C	Содержание звеньев в ПБ, %			Содержание звеньев в ПИ, %	
					1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2	1,4**	3,4
1	Циклогексан***	0.8	47.0	25	84.4	6.9	8.7	–	–
2	Толуол	0.9	43.5	60	99.0	0.5	0.5	–	–
3	Толуол	1.0	41.3	60	97.0	2.0	1.0	93.0	7.0
4	Толуол	0.9	39.5	60	89.0	10.0	1.0	99.0	1.0
5	Толуол	1.0	40.4	60	–	–	–	92.0	8.0

Примечание. Для образцов 3 и 4 содержание изопрена 17 и 34 мас. % от бутадиена, в случае образца 5 – изопрен.

* Mt – переходный металл.

** 1,4-*цис* и *транс*-звенья определяли суммарно; для образцов 3 и 4 количество изопреновых звеньев в сополимере 3 и 7% соответственно.

*** Добавка ТГФ при мольном соотношении к катализатору 1 : 5.

Таблица 2. Полимеризация бутадиена в присутствии каталитических систем, содержащих соединения Nd или Di в сочетании с ИБАО (температура синтеза 60°C, время реакции 20 ч)

Образец, №	Соединение переходного металла	Добавка	[Мономер], мас. %	[Mt] × 10^3, моль/л	Мольное соотношение Al : Mt	Мольное соотношение добавка : катализатор	Содержание звеньев в ПБ, %		
							1,2	1,4-*цис*	1,4-*транс*
6	Nd(версатат)$_3$	–	14.0	0.9	50	–	5.6	68.4	26.0
7	Di(версатат)$_3$	–	14.0	1.2	30	–	5.8	71.9	22.3
8	Nd(версатат)$_3$	$(CH_3)_2SiCl_2$	14.0	0.9	30	Si : Nd = 4 : 1	1.5	90.0	8.5
9	Nd(версатат)$_3$	ТИБА	14.0	1.2	30	ТИБА : ИБАО = 1 : 2	4.2	67.3	28.5
10	Nd(версатат)$_3$	ДИБАХ* ТИБА ДИБАГ	13.2	1.2	29	Cl : Nd = 2.5	0.4	98.7	0.9
11	Nd(версатат)$_3$	ДИБАХ	14.0	1.2	30	Cl : Nd = 2.5	0.4	98.7	0.9
12	BUNA св-24						0.4	96.6	3.0

* Диизобутилалюминийхлорид.

Характеристика полимеров

Характеристическую вязкость полимерных растворов измеряли в толуоле при 30°C, используя вискозиметр Уббелоде [24]. Микроструктуру полимеров оценивали по ИК- и ЯМР-спектрам. ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80" в диапазоне волновых чисел 4000–200 $см^{-1}$. Образцы препарировали в виде пленок из раствора в бензоле и таблеток с KBr. Для количественного анализа сополимеров и изомерного состава гомополимеров использовали аналитические полосы: 1375 (CH_3), 990, 910 (–CH_2=CH–), 967 (*транс*-CH=CH–), 840 (–CH=C(CH_3)), 735 (*цис*-CH=CH–). Количественный анализ состава сополимеров проводили на основе калибровочных данных с применением механических смесей гомополимеров.

Спектры ЯМР ^{13}C (75.47 МГц) снимали на ЯМР-спектрометре MSL-300 "Bruker" в $CDCl_3$ с подавлением эффекта Оверхаузера для точных количественных измерений.

ММР определяли с помощью гель-хроматографа фирмы "Waters" при комнатной температуре, растворитель ТГФ.

Термограммы получали в микрокалориметре "Mettler TA-4000" (инертная атмосфера) в двух режимах: режим 1 – изохронный (с постоянной

Таблица 3. Изменение [η] и ММР полибутадиена в зависимости от количества ИБАО, добавленного к каталитической системе $Nd(OCOR)_3$–$Al(i\text{-}Bu)_2Cl$–$Al(i\text{-}Bu)_3$ ([Mt] = 0.3×10^{-3} моль/л)

Мольное соотношение ТИБА(ДИБАГ) : ИБАО в каталитической системе	[M], мас. %	Мольное отношение		T, °C	Время, ч	Конверсия, %	Содержание звеньев в ПБ, %			[η], дл/г	M_w/M_n
		Al : Nd	Cl : Nd				1,2	1,4-*цис*	1,4-*транс*		
1 : 0	13.0	31	2.4	60	4	94	0.4	98.6	1.0	3.47	6.4
26 : 5	13.0	31	2.4	60	4	92	0.8	98.2	1.0	2.99	5.8
21 : 10	13.0	31	2.4	60	4	94	0.8	98.0	1.2	3.87	4.6
11 : 20	13.0	31	2.4	60	4	86	0.8	97.6	1.6	6.03	4.4
5 : 24	13.0	29	2.4	60	4	61	0.6	97.6	1.8	7.79	3.7
20* : 9	13.2	29	1.6	60	4	40	0.3	97.9	1.8	5.16	6.5
20* : 9	13.2	29	1.5	30	20	94	0.7	97.5	1.8	6.44	3.9
20* : 10	13.2	30	3.0	60	4	83	0.4	99.5	0.1	–	3.8

* Вместо ТИБА использовали ДИБАГ.

скоростью) цикл охлаждение–нагревание в диапазоне +30...–150°C и –150...+30°C со скоростью 10 град/мин; режим 2 – неконтролируемое быстрое охлаждение до –150°C, а затем – изохронное нагревание до +30°C со скоростью 20 град/мин.

Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре "ДРОН–3М" в режиме съемки "на прохождение" (асимметрический, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α-излучение (λ = 1.54 Å). Для управления гониометром и регистрации дифракционной картины дифрактометр оснащен программой Apparatus for X-ray structural analysis (НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Сканирование дифракционной картины охватывало интервал углов дифракции 2θ = 8°–36° шагом $\Delta 2\theta$ = 0.04° и временем накопления τ = 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации бутадиена и его сополимеризации с изопреном в присутствии системы $AlI_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2$ТГФ–МАО. По данным ИК-спектров, полимеризация бутадиена проходит с образованием 1,4-*цис*-ПБ, что согласуется с данными [25]. При сополимеризации бутадиена с изопреном содержание 1,4-*цис*-звеньев в ПБ уменьшается, в то время как содержание изопреновых 1,4-звеньев (преимущественно в *цис*-конфигурации) возрастает до 99% в присутствии уже 7% изопрена в сополимере.

Ранее Долгоплоском с сотрудниками было показано [26], что условием, благоприятствующим образованию *цис*-структур при проведении полимеризации с помощью соединений переходных металлов, является увеличение электронного дефицита на металле. Это достигается в комплексах с переносом зарядов или при окислении металла за счет замещения π-аллильных групп другими группами, например атомами хлора. Однако для более успешного ведения процесса необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия [22, 27]. Так, в случае избытка анионов хлора активность каталитической системы уменьшается [1]. Отсутствие анионов хлора и алюминийорганического соединения в каталитической системе на основе AlI_3Nd приводит к образованию 1,4-*транс*-ПБ [1]. Известно, что тетра-π-аллилмолибден не является катализатором полимеризации бутадиена, но в присутствии электроноакцепторных соединений каталитическая система становится весьма активной для полимеризации, причем образующийся полимер содержит в основном 1,2-звенья [28].

Высокая 1,4-селективность комплексов Nd^{3+}, как и всех лантаноидов, обусловлена сильным электростатическим полем иона Nd^{3+}, лучше стабилизирующим отрицательный заряд на атоме Cl бутенильной группы [1]. Ион Nd^{3+} имеет намного больший радиус по сравнению с ионами Ti, V, и Co, что позволяет ему иметь более высокие координационные числа. Эта особенность иона Nd^{3+}, как и ионов других лантаноидов, существенно повышает

возможность координации диена по η^4-*цис*-типу, требующей два координационных места и приводящей к 1,4-*цис*-полимеру, в отличие от координации η^2-*транс*-типа (одно координационное место), которая дает 1,4-*транс*-полимер.

В табл. 2 приведены данные по полимеризации бутадиена с каталитическими системами на основе карбоксилатов Nd или Di с различными добавками и без них в сочетании с ИБАО. Для сравнения представлены результаты, полученные с алкилами алюминия и анализ продукта BUNA св-24 фирмы "Bayer AG". Каталитические системы на основе соединений неодима и дидима с различным лигандным окружением в сочетании с ИБАО позволяют получать полибутадиены, содержащие 68.4% 1,4-*цис*-звеньев, 26% 1,4-*транс*-звеньев и 5.6% 1,2-звеньев (для Nd) и 71.9% 1,4-*цис*-звеньев, 22.3% 1,4-*транс*- и 5.8% 1,2-звеньев (для Di). Добавление диметилдихлорсилана увеличивает содержание 1,4-*цис*-звеньев до 90.0%, содержание 1,4-*транс*-звеньев при этом составляет 8.5% и 1,2-звеньев – 1.5%. В присутствии ТИБА содержание 1,4-*цис*-звеньев равно 67.3%, 1,4-*транс*-звеньев – 28.5% и 1,2-звеньев – 4.2%. Использование в качестве добавки ДИБАХ приводит к увеличению содержания 1,4-*цис*-звеньев до 98%, при этом выход полимера превышает 80%.

На рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{13}C полибутадиена, полученного с добавлением ДИБАХ. По данным ЯМР ^{13}C, указанный образец полибутадиена представляет собой 1,4-*цис*-ПБ (98% 1,4-*цис*-звеньев). Сигнал 26.5 м.д. соответствует группе $-CH_2-$ в 1,4-*цис*-ПБ, сигнал 128.7 м.д. – группе $-CH=$ в 1,4-*цис*-ПБ в шкале тетраметилсилана. Таким образом, образцы ПБ, синтезированные в присутствии соединений Nd и Di в сочетании с ИБАО, характеризуются 1,4-микроструктурой преимущественно в *цис*-конфигурации. Подобные результаты были получены нами с соединениями Co и Ti в сочетании с МАО, в то время как использование ИБАО вместо МАО позволяет синтезировать 1,2-*синдио*-ПБ с содержанием 1,2-звеньев более 90% [16].

Известно, что применение ТИБА приводит к резкому увеличению 1,2-звеньев в ПБ [29]. В соответствии с представлениями Фурукавы [30], если расстояние между двумя соседними позициями для координации диена менее 2.42 Å, то структура активного центра более предпочтительна для формирования 1,2-полимера. Это расстояние определяется взаимным расположением атомов переходного металла и алюминия: по мере уменьшения расстояния между ними структура образующегося полимера изменяется в ряду *цис*-, *транс*-, 1,2-полимер. Различие в стереорегулирующей способности между системами Co–МАО и Co–ИБАО, по-видимому, обусловлено бóльшим радиусом изобутильного радикала по сравнению с метильным, что вызывает уменьшение расстояния между атомами переходного металла и алюминия. Эти закономерности были установлены для ионов переходных металлов с небольшими радиусами (Ti, Ni, Co). В случае ионов лантаноидов ситуация меняется. Благодаря большому радиусу ионов лантаноидов молекула диена имеет возможность координации по типу либо η^2-*транс*, либо η^4-*цис*, что в обоих случаях приводит к 1,4-полимеру. Например, как каталитическая система Nd–МАО, так и Nd–ИБАО дают 1,4-полимер. Система $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2$ТГФ–МАО позволяет получать полибутадиены с содержанием 1,4-*цис*-звеньев 98%, в то время как для лантаноидных каталитических систем с ИБАО для достижения более высокой стереоспецифичности нужны специальные добавки, например $(CH_3)_2SiCl_2$ или $(C_4H_9)_2AlCl$. Многими исследователями отмечена особая роль кремния [27]. Влияние галоида, как упоминалось выше, объясняют присутствием катионных активных центров, наличие которых можно предполагать и в случае участия кислот Льюиса. Было показано, что активность в полимеризации бутадиена связана с величиной pK_a лигандов [31]. При увеличении содержания галоидных атомов в каталитической системе активность падает. Активность системы увеличивается или уменьшается с изменением pK_a лигандов. Таким образом, для успешного ведения процесса необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия.

В табл. 3 представлены результаты, показывающие влияние добавки на ММР синтезируемого ПБ. Видно, что добавление ИБАО к традиционной каталитической системе $Nd(OCOR)_3$–$Al(i\text{-}Bu)_2Cl$–$Al(i\text{-}Bu)_3$ приводит к уменьшению отношения M_w/M_n. Уменьшение соотношения ТИБА–ИБАО ведет к увеличению вязкости полимера. Все образцы представляют собой 1,4-*цис*-ПБ с содержанием 1,4-*цис*-звеньев от 97.5 до 99.5%,

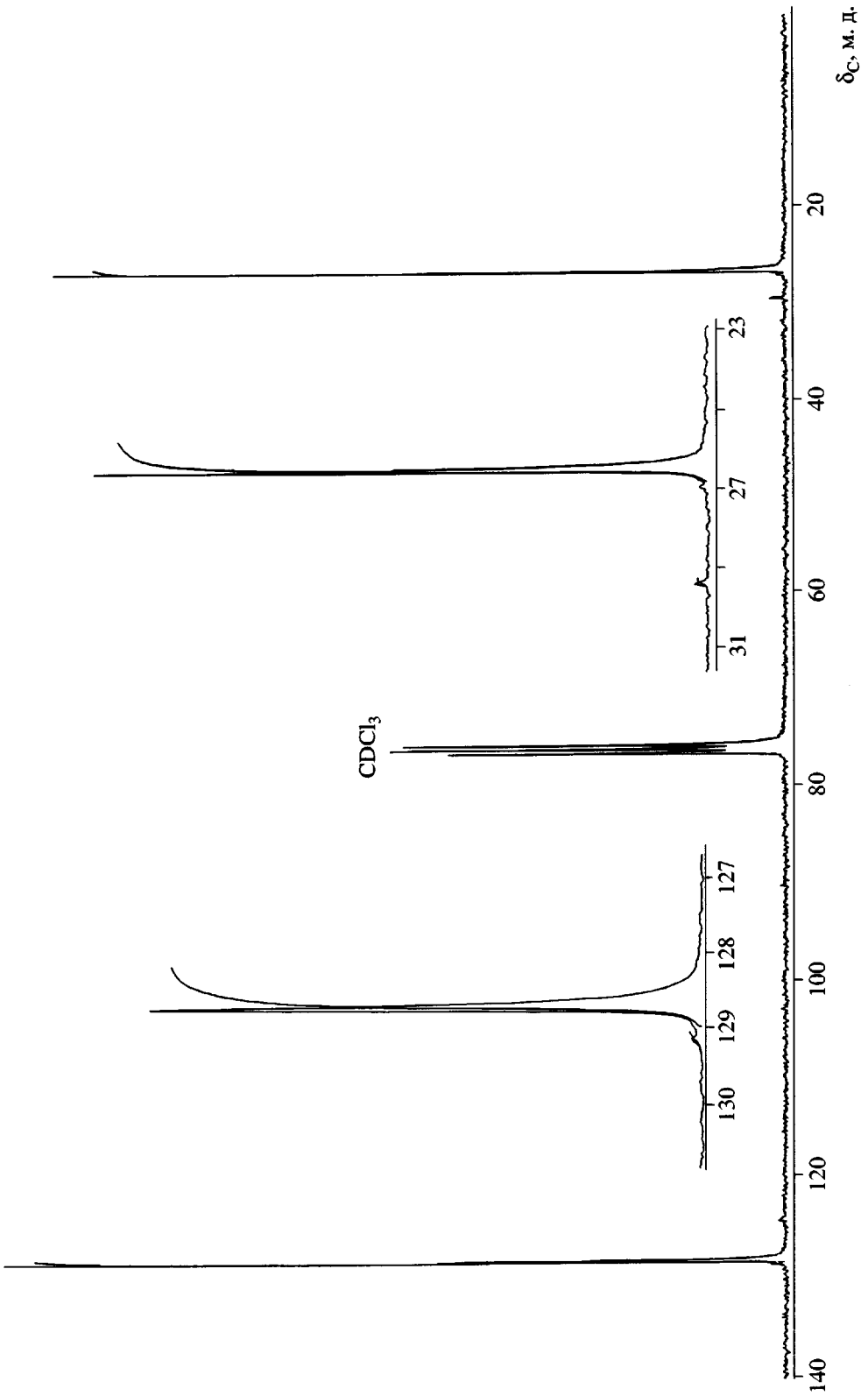

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C полибутадиена, полученного с каталитической системой Nd(версатат)$_3$–ДИБАХ–ИБАО.

Таблица 4. Результаты ДСК полимеров, полученных с каталитической системой $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ–МАО$

Образец, №	T_c, °C	$T_к$, °C	$\Delta H_к$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
2	–98	–	–	–5	29
3	–101	–62	22	–16	24
4	–99	–53	3	–19	7

Примечание. $T_к$ – температура кристаллизации, $\Delta H_к$ – теплота кристаллизации.

Таблица 5. Данные ДСК образцов, снятых в различных режимах

Образец, №	T_c, °C	$T_к$, °C	$\Delta H_к$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
При охлаждении в режиме 1					
11	–110	–29	36	–	–
12	–108	–43	35	–	–
8	–108	–41	27	–	–
6	–107	–62	4	–	–
При нагревании в режиме 1					
11	–102	–	–	–2	39
12	–101	–	–	–7	38
8	–100	–	–	–5	25
6	–99	–51	8	–12	12
Сняты в режиме 2					
11	–97	–	–	0	35
12	–99	–63	11	–5	32
8	–98	–60	7	–4	21

1,4-*транс*-звеньев – от 0.1 до 1.8% и 1,2-звеньев – от 0.3 до 0.8%.

Результаты исследования полимеров, полученных в присутствии каталитической системы $NdAll_2Cl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2ТГФ–МАО$, приведены в табл. 4. Для всех образцов характерно наличие процесса расстекловывания и эндо-эффектов, связанных с плавлением кристаллической фазы. Кроме этого, для сополимеров, содержащих изопреновые звенья, наблюдаются экзо-эффекты, указывающие на процесс кристаллизации (при использованном режиме ДСК-эксперимента).

В табл. 5 представлены термодинамические характеристики образцов, снятых как в режиме 1, так и в режиме 2. Независимо от режимов для всех образцов характерно наличие ступеньки стеклования/расстекловывания и экзо/эндо-эффектов, связанных с процессами кристаллизации и плавления соответственно (рис. 2). Отметим, что при съемке в режиме 1 для полимера с содержанием *цис*-звеньев 68.4% при нагревании наблюдается дополнительный экзо-эффект, связанный с докристаллизацией (рис. 2б). Для полимеров с содержанием *цис*-звеньев 96.6 и 90%,

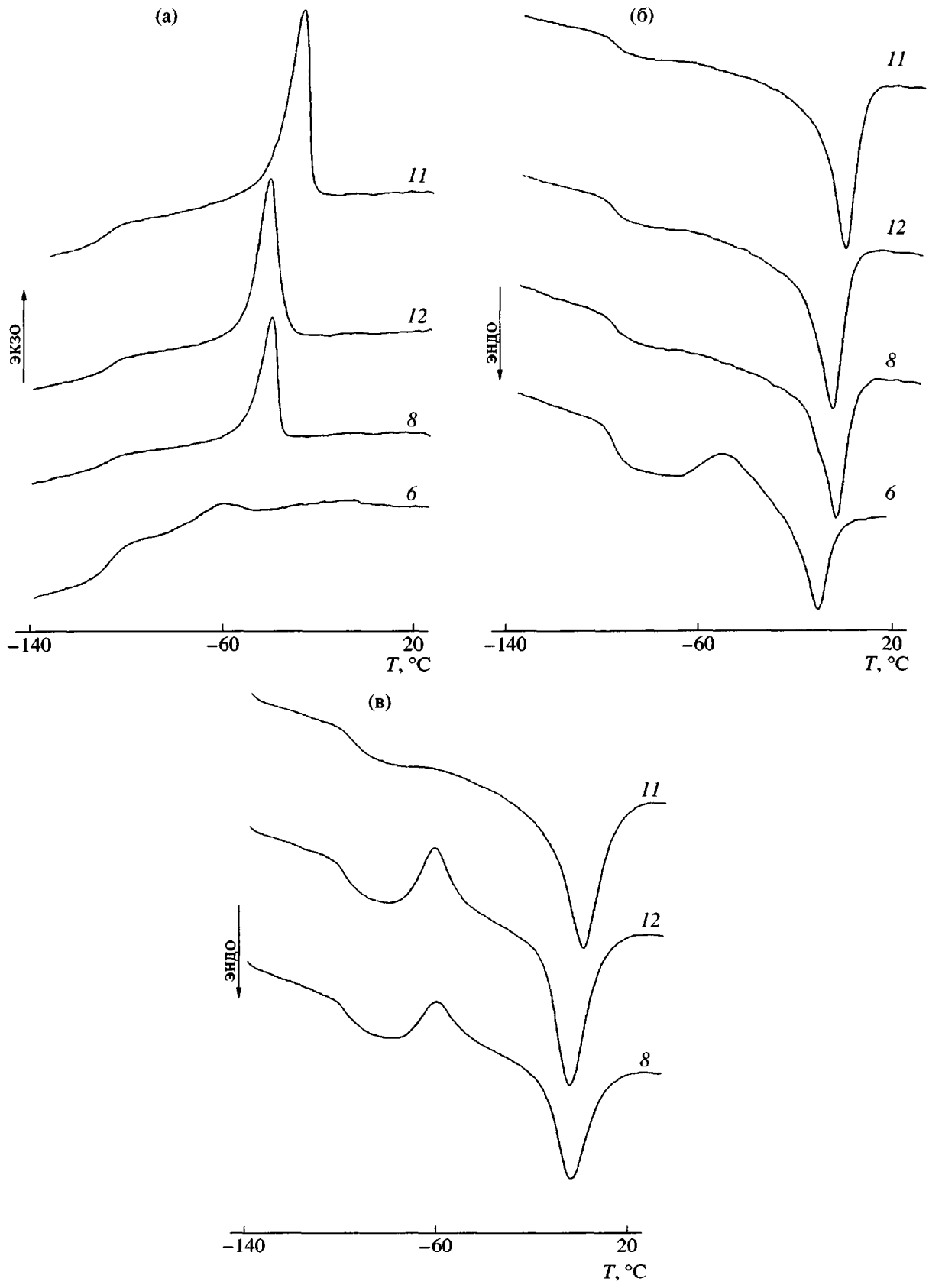

Рис. 2. Термограммы образцов ПБ, полученных с помощью каталитической системы на основе соединений неодима в сочетании с изобутилалюмоксаном: а – при охлаждении, режим 1; б – при нагревании, режим 1; в – неконтролируемое быстрое охлаждение и быстрое нагревание, режим 2.

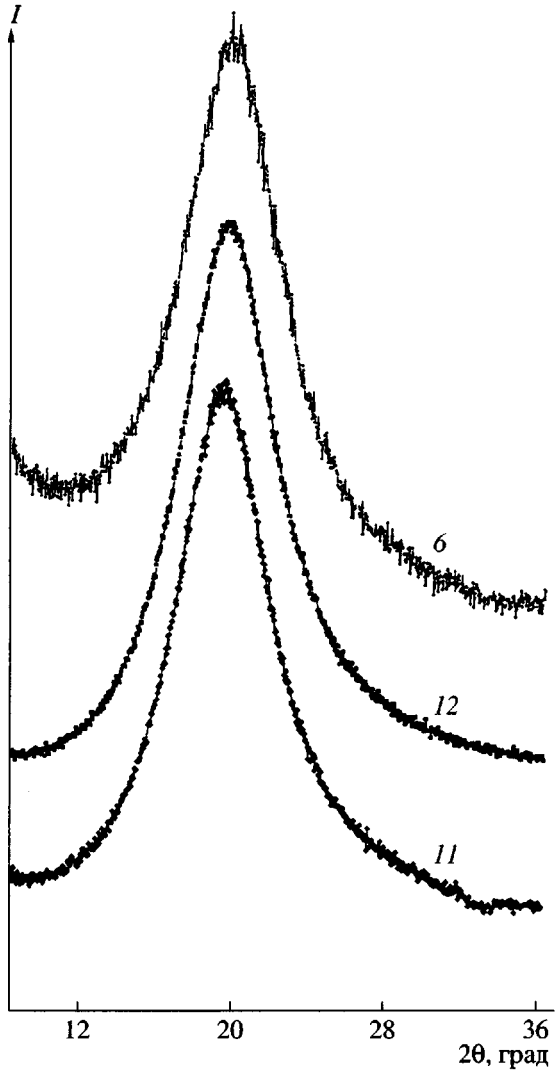

Рис. 3. Дифрактограммы образцов 6, 11 и 12. Номера дифрактограмм соответствуют номерам образцов в табл. 2.

снятых в режиме 2, экзо-эффекты также обусловлены докристаллизацией (рис. 2в).

Рентгенографические измерения показали, что все образцы при комнатной температуре рентгеноаморфны (рис. 3). Максимумы аморфного гало расположены при угле рассеяния $2\theta = 20°$, полуширина аморфного гало составляет 6°.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taube R.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1999. P. 531.
2. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Металлокомплексный катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
3. *Ji-Hua, Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D.A.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 230.
4. *Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
5. *Throckmorton M.C.* // Kautsch. Gummi, Kunsts. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
6. *Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А.* Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. С. 90.
7. *Kaminsky W., Sinn H., Woldt R.* // Int. Symp. on Macromolecules. IUPAC Macro. Pisa, 1980. P. 59.
8. *Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.H., Wild F.R.W.P.* // Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 507.
9. *Кренцель Б.А., Нехаева Л.А.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 6. С. 641.
10. *Кренцель Б.А., Нехаева Л.А.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. С. 2034.
11. *Кренцель Б.А., Нехаева Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1607.
12. *Porri L., Ricci G., Giarusso A.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1999. P. 519.
13. *Zambelli A., Grassi A., Longo P.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Heidelberg; Berlin; New York: Springer-Verlag, 1999. P. 548.
14. *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.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 594.
15. *Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Волков Л.А., Корнеев Н.Н., Храпова И.М., Вышинская Л.И., Корнева С.Р.* // Пат. 2056440 Россия. 1996.
16. *Нехаева Л.А., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С.1939.
17. *Нехаева Л.А., Бондаренко Г.Н., Кренцель Б.А., Гавриленко И.Ф., Фролов В.М., Вышинская Л.И., Тихомирова И.А., Коноваленко Н.А.* // Тез. докл. Рос. конф. "Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов". Черноголовка, 1998.

18. *Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Krentsel B.A., Frolov V.M.* // Proc. Int. Symp. on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Hamburg, 1998. P. 54.

19. *Коноваленко Н.А., Нехаева Л.А., Волков Л.А., Тихомирова И.А., Кудрявцев Л.Д., Молодыка А.В., Привалов В.А.* // Пат. 2111976 Россия. 1998.

20. *Коноваленко Н.А., Нехаева Л.А., Волков Л.А., Тихомирова И.А., Кудрявцев Л.Д., Молодыка А.В., Привалов В.А.* // Пат. 2109757 Россия. 1998.

21. *Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Frolov V.M.* // Abstrs. Int. Conf. "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization". Oslo, Norway, 2000.

22. *Нехаева Л.А., Ходжаева В.Л., Купцов С.А., Фролов В.М., Шклярук Б.Ф., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1344.

23. *Ходжаева В.Л., Нехаева Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1496.

24. *Danusso F., Morgalin G.* // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. № 156. P. 475.

25. *Shubin N., Rangoni A., Giarrusso A., Porri L., Ricci G.* // Abstrs. Int. Conf. "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization". Oslo, Norway, 2000.

26. *Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Шараев О.К.* // "Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов". М.: Наука, 1968. С. 96.

27. *Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Rykov S.V., Nekhaev A.I., Krentsel B.A., Mar'in V.P., Vyshinskaya L.I., Khrapova I.M., Polonskii A.V., Korneev N.N.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 406. № 1–2. P. 139.

28. *Тер-Минасян Р.И., Паренаго О.П., Фролов В.М., Долгоплоск Б.А.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 6. С. 1372.

29. *Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Хренникова Е.К., Кузнецова Е.И., Голодова К.Г.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 4. С. 847.

30. *Фурукава Дж.* // Химия и технология полимеров. 1963. № 5. С. 83.

31. *Kobayashi E., Hayashi N., Aoshima S., Furukawa J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 2. P. 241.

Stereospecific Polymerization of Butadiene with Lanthanide Catalytic Systems Combined with Alkylaluminoxanes and Properties of the Related Polymers

L. A. Nekhaeva*, V. M. Frolov*, N. A. Konovalenko*, L. I. Vyshinskaya**, I. N. Tikhomirova***, V. L. Khodzhaeva*, B. F. Shklyaruk*, and E. M. Antipov***

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

***Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

****AO Voronezhsintezkauchuk, ul. Lebedeva 2, Voronezh, 394014 Russia*

Abstract—New catalytic systems $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2THF$–methylaluminoxane or neodymium versatate in combination with isobutylaluminoxane and various additives, as well as without any additives, were shown to initiate the stereospecific polymerization of butadiene and its copolymerization with isoprene. The structure and properties of the synthesized polymers predominantly composed of *cis*-1,4-units (70–99%) were studied by IR and ^{13}C NMR spectroscopy, DSC, X-ray diffraction, and gel permeation chromatography (GPC). Polymerization carried out in the presence of neodymium- and didymium-based compounds yielded *cis*-1,4-PB with both methyl- and isobutylaluminoxanes; under analogous conditions, Co, V, and Ti compounds when combined with methylaluminoxane also afforded *cis*-1,4-PB, while in the case of isobutylaluminoxane, 1,2-*syndio*-PB was synthesized. The mechanism of the studied reactions is discussed.