

УДК 541.64:542.952.547.315

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ АСПЕКТЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА НА КООРДИНАЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2003 г. Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев

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

В настоящем обзоре после краткого изложения работ по стереоспецифической *цис*-полимеризации бутадиена и изопрена на классических каталитических системах Циглера–Натта с участием алюминийалкилов рассмотрены полимеризация этих мономеров под влиянием новых каталитических систем с участием алкилалюмоксанов, природа активных центров при координационной полимеризации диенов и сополимеризация бутадиена и изопрена со стиролом на координационных катализаторах.

Со времени открытия катализаторов Циглера–Натта синтезированы практически все стереоизомеры полимеров бутадиена и изопрена [1–6]. Первое промышленное производство стереорегулярных каучуков – *цис*-1,4-полимеров бутадиена и изопрена было осуществлено на титановых каталитических системах, различающихся природой галогенида титана и мольным отношением Al:Ti. *Цис*-1,4-ПБ получают на системе TiI_nCl_{4-n} ($n = 2.2\text{--}2.8$) + *i*-Bu₃Al при Al:Ti = 4–6, а *цис*-1,4-полизопрен – на системе TiCl₄ + *i*-Bu₃Al при Al:Ti = 1. Производство *цис*-ПБ на титановом катализаторе требует большого расхода дефицитного иода. Кроме того, полимеризация бутадиена и изопрена на титановых катализаторах усложняется протеканием побочной реакции олигомеризации с образованием линейных и циклических димеров и тримеров [5, 6]. Этот процесс нежелателен из-за непроизводительного расхода мономера, а также с экологической точки зрения. Так, в продуктах превращения бутадиена под влиянием титанового катализатора был обнаружен не описанный ранее тример бутадиена – 2,4,6,10-додекатетраен, обладающий весьма неприятным запахом и легко окисляющийся на воздухе до самовоспламенения [7, 8]. Проведенные исследования позволили подобрать условия проведения полимеризации без образования этого и других олигомеров [6]. Важность подавления ре-

акции олигомеризации при полимеризации бутадиена и изопрена обусловлена еще и тем, что образующиеся линейные димеры и тримеры, содержащие систему сопряженных двойных связей, способны вступать в сополимеризацию с диенами, нарушая однородность построения полимерной цепи, что существенно понижает качество каучука, особенно *цис*-полизопрена. В работах [9, 10] была изучена сополимеризация бутадиена и изопрена с их линейными димерами под влиянием титановых каталитических систем и было установлено, что образуются статистические сополимеры, но активность бутадиена и изопрена существенно выше активности олигомеров.

Цис-1,4-ПБ получают также под влиянием кобальтовых каталитических систем, состоящих из соли кобальта (чаще всего карбоксилата) и диалкилалюминий хлорида или алкилалюминий сесквихлорида [1, 5, 6, 11]. Вариант кобальтовой системы с участием диалкилалюминий хлорида требует введения третьего компонента – воды или другого электронодонорного соединения. Оба варианта кобальтовой системы эффективны лишь при высоком мольном соотношении Al:Co (100–150 и выше). В работе [12] было показано, что предварительное формирование кобальтового катализатора в особых условиях позволяет понизить это соотношение до 10–20 при сохранении высокой активности и стереоспецифичности действия катализатора в течение длительного периода его хранения. Обшим недостатком кобальто-

E-mail: yakovlev@ips.ac.ru (Яковлев Владимир Александрович).

вых катализаторов, обусловленным наличием в них катионоактивных компонентов, является возможность протекания вторичных реакций: циклизации; миграции двойных связей в цепи полимера с возникновением систем сопряженных двойных связей; образования разветвленных и сшитых полимеров. В работе [13] было показано, что проведение взаимодействия соли кобальта с дизобутилалюминий хлоридом и водой при пониженной температуре (от –30 до 0°C) приводит к повышению активности катализатора и образованию полностью растворимого *цис*-1,4-ПБ. Эффективнее полимеризация на кобальтовых катализаторах протекает в ароматическом растворителе, что также можно отнести к их недостаткам.

Более прогрессивными для синтеза *цис*-полимеров бутадиена и изопрена являются лантанидные катализитические системы: двухкомпонентные, состоящие из комплекса галогенида лантанида с электронодонором и триалкилалюминия, и трехкомпонентные, состоящие из карбоксилата или алкоголята лантанида, триалкилалюминия и галогенсодержащего компонента. Отличительной особенностью лантанидных катализитических систем является отсутствие олигомеризации и одинаковая стереоспецифичность действия при полимеризации как бутадиена, так и изопрена (полимеры содержат 96–98% *цис*-1,4-звеньев). Кроме того, при сополимеризации бутадиена с изопреном под влиянием лантанидных катализаторов отсутствует эффект взаимного влияния мономеров на микроструктуру цепи, характерный для титановых, никелевых и других систем Циглера–Натта, т.е. звенья обоих мономеров в сополимере сохраняют *цис*-1,4-структуру.

Полимеризация диенов под влиянием лантанидных катализитических систем за время до начала 90-х годов XX века подробно рассмотрена в обзоре [4].

В трехкомпонентных лантанидных катализитических системах используют в основном карбоксилаты (октаноат, версатат, нафтенаты) лантанидов.

В середине 90-х годов были опубликованы работы японских [14, 15] и китайских [16] исследователей, посвященные полимеризации диенов и их сополимеризации со стиролом под влиянием катализитических систем на основе ацетатов лантанидов общей формулы $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3$, (Ln – лантан-

нид, $\text{R}' = \text{CF}_3, \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{H}, \text{CClH}_2, \text{CH}_3$), в сочетании с R_3Al и галогенсодержащим компонентом R_2AlCl [14, 15] или $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ [16]. Все эти системы формируют *цис*-1,4-полимеры бутадиена и изопрена. Активность катализаторов зависит от природы R' и изменяется в ряду: $\text{CF}_3 \approx \text{CCl}_3 > \text{CCl}_2\text{H} > \text{CClH}_2 > \text{CH}_3$. Наиболее подробно изучены системы на основе $\text{Nd}(\text{OCOCF}_3)_3$ и $\text{Gd}(\text{OCOCCl}_3)_3$ [14, 15].

В настоящее время в России разработаны способы получения неодимовых *цис*-1,4-полимеров бутадиена и изопрена, выпущены опытные партии этих каучуков и проведены их испытания в шинах и резинотехнических изделиях [17–21]. По комплексу свойств “неодимовый” *цис*-1,4-ПБ (каучук СКД-6) превосходит серийный титановый каучук (СКД-1), но из-за высокой линейности макромолекул он характеризуется повышенной пластичностью и хладотекучестью, что является его недостатком.

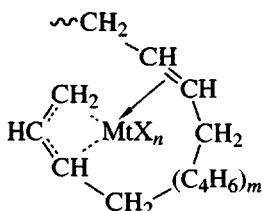
Анализ мирового производства *цис*-1,4-ПБ показывает, что около 50% каучука получают на кобальтовых, около 30% – на титановых и лишь около 20% – на никелевых и лантанидных катализаторах [20].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АЛКИЛАЛЮМОКСАНЫ

С начала 80-х годов XX века в процессах полимеризации олефинов широко используют катализитические системы на основе металлоценов и алкилалюмоксанов (АО) [22–25]. Эти системы растворимы и характеризуются высокой эффективностью, в десятки раз превышающей активность классических систем Циглера–Натта. Они позволяют получать стереорегулярные полиолефины с требуемым комплексом свойств [23, 25].

Систематические исследования полимеризации сопряженных диенов на катализаторах с АО начали развиваться много позже, чем исследования полимеризации олефинов на таких катализаторах. Это в значительной мере связано с тем, что полимеризация диенов характеризуется рядом существенных отличий от полимеризации олефинов. Прежде всего необходимо отметить более высокую стабильность связи C–Mt, по ко-

торой протекает полимеризация диенов. Повышенная стабильность активного центра обеспечивается за счет π -аллильной координации концевого звена полимерной цепи с переходным металлом активного центра и π -координацией с переходным металлом двойной связи полидиеновой цепи [26].



Существенное значение имеет и η^4 -координация мономера на активном центре.

В настоящее время опубликована серия статей, посвященных изучению полимеризации различных сопряженных диенов под влиянием катализических систем с участием ААО и соединений переходных металлов. Эти системы можно разделить на две группы. В первой группе в качестве соединений переходных металлов применяют металлоцены, главным образом титана, ванадия и циркония. Вторая группа систем основана на использовании ацетилацетонатов, карбоксилатов, алкоголятов и других соединений переходных металлов. Отличительной особенностью всех катализических систем с использованием ААО является необходимость проведения полимеризации при очень высоком соотношении Al:Mt (700–1000 и более) для достижения высокой активности и стереоспецифичности действия систем при концентрации соединения переходного металла, близкой к применяемой в традиционных системах Циглера–Натта. Катализические системы с участием ААО, как и традиционные катализаторы Циглера–Натта, позволяют получать полимеры диенов разной микроструктуры.

Полимеризация диенов под влиянием циклопентадиенильных соединений Ti, V и Zr в сочетании с метилалюмоксаном (MAO)

В серии работ [27–37] приведены данные по полимеризации бутадиена, изопрена и других сопряженных диенов под влиянием систем, содержащих металлоцены, в основном циклопентадиенильные производные титана: $CpTiX_n$ ($n = 2$ или 3); Cp_2TiX_n ($n = 1$ или 2), $X = F, Cl, Br, I$;

$CpTi(OR)Cl_2$ (R – алкил) и ванадия: $CpVCl_3$, Cp_2VCl_2 , а также инденильные производные титана в сочетании с МАО. Изучено влияние числа и природы заместителей в Cp -группе на активность и стереоспецифичность действия систем. В табл. 1 приведены данные, характеризующие стереоспецифичность действия систем $CpMtX_n + MAO$ при полимеризации бутадиена и изопрена.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что полимеры бутадиена и изопрена содержат преимущественно *цикло-1,4*-звенья (до 90 %). В полизопрене отсутствуют 1,2-звенья, что свидетельствует о внедрении мономера в цепь в положении 4,1.

Авторы [38–40] особое внимание обращают на ванадийсодержащие системы с МАО, которые формируют преимущественно *цикло-1,4*-звенья при полимеризации бутадиена и изопрена, тогда как классические ванадийсодержащие системы Циглера–Натта формируют *транс-1,4*- и 1,2(3,4)-звенья. Активность систем $CpTiX_n + MAO$ при полимеризации изопрена существенно ниже, чем при полимеризации бутадиена.

Системы с замещенными циклопентадиенильными лигандами характеризуются той же стереоспецифичностью, что и с незамещенными, но активность их ниже [31, 32, 34]. При полимеризации бутадиена под влиянием систем на основе $CpTiX_3$ ($X = Cl, Br, I$) наибольшей активностью и стереоспецифичностью действия характеризуется система с $CpTiCl_3$. Замена в $CpTiCl_3$ одного атома Cl на OR-группу ($R = Me, Et, i-Pr$) приводит к снижению скорости полимеризации и возрастанию в полимере содержания 1,2-звеньев [37]. В этой же работе отмечено, что система $Cp_2TiCl_2 + MAO$ активнее системы $Cp_2TiCl_2 + MAO$. В работе [31] была установлена также более высокая активность систем на основе $CpTiCl_2$ по сравнению с системами на основе $CpTiCl_3$. Эти данные позволили авторам [31, 37] сделать вывод, что активный центр в титаноценовых катализических системах полимеризации диенов содержит трехвалентный титан. Этот вывод подтверждается данными работы [41] по изучению ЭПР-спектров титансодержащих систем при полимеризации бутадиена.

Системы с пентаметилциклопентадиенильными и инденильными лигандами, наиболее активные и стереоспецифичные при полимеризации олефинов, при полимеризации диенов гораздо

Таблица 1. Стереоспецифичность действия каталитических систем металлоцен + МАО при полимеризации диенов в толуоле

Металлоцен	<i>T</i> , °C	Микроструктура полимеров, % звеньев						Литература	
		полибутадиен			полиизопрен				
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	<i>цис</i> -1,4	3,4	1,2		
*CpZrCl ₃	18	60	40	—	следы полимера		—	[36]	
CpTiCl ₃	30	83.6	1.1	15.3	—	—	—	[38, 40]	
CpTiCl ₃	20	81.5	—	18.5	—	—	—	[39]	
*CpTiCl ₃	-20	60	10	30	100	—	0	[36]	
CpTiCl ₃	-20	85	10	5	90	10	0	[39]	
CpTiCl ₂	-20	85	10	5	90	10	0	[36]	
*CpTiCl ₂	-20	75	15	10	90	10	0	[36]	
CpVCl ₃	30	90.4	1.4	8.2	—	—	—	[38, 40]	
Cp ₂ VCl	30	89.9	1.5	8.6	82	18	0	[38, 40]	
Cp ₂ VCl ₂	30	91.1	1.3	7.6	—	—	—	[38, 40]	
MeCpVCl ₂	30	80.5	2.5	17	78	22	0	[39]	
Cp ₂ VCl	20	85	2	13	82	18	0	[39]	

Примечание. Здесь и в табл. 3 *Cp – пентаметилцикlopентадиенил. Al : металлоцен = 500 [36], 1000 [38–40]; [металлоцен] = $(1\text{--}5) \times 10^{-4}$ моль/л (при полимеризации бутадиена) и $(2.8\text{--}8.8) \times 10^{-4}$ моль/л (при полимеризации изопрена).

Таблица 2. Активность [42] и стереоспецифичность действия [43] каталитических систем на основе титаноценовых комплексов при полимеризации бутадиена ($[\text{Ti}] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, мольное отношение Al : Ti = 1000, толуол 100 мл, бутадиен 10 г, $T = 30^\circ\text{C}$, 20 мин)

Титаноцен	Активность катализатора, кг ПБ/моль Ti ч	Микроструктура полимера, % звеньев		
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2
CpTiCl ₃	260	81.7	1.1	17.2
CpTiF ₃	260	81.8	1.4	16.8
MeCpTiCl ₃	300	81.9	1.1	17.0
MeCpTiF ₃	310	81.8	1.3	16.9
Me ₂ CpTiCl ₃	750	85.8	0.5	13.7
Me ₂ CpTiF ₃	605	82.0	2.0	16.0
Me ₃ CpTiCl ₃	340	83.8	1.1	15.1
Me ₃ CpTiF ₃	350	84.0	1.1	14.9
Me ₄ CpTiCl ₃	165	74.8	2.6	22.6
Me ₄ CpTiF ₃	350	74.6	2.8	22.6
Me ₅ CpTiCl ₃	60	74.8	2.6	22.6
Me ₅ CpTiF ₃	350	74.6	2.8	22.5
PhCpTiCl ₃	325	80.9	2.1	16.9
IndTiCl ₃	310	74.3	4.2	21.5

Примечание. Ind – инденил.

Таблица 3. Полимеризация бутадиена на катализитических системах титаноцен + ММАО ($\text{Al} : \text{Ti} = 1000$ [37])

Титаноцен	$T, ^\circ\text{C}$	Активность катализатора, г ПБ/ммоль Ti ч	Микроструктура полимера, % звеньев			$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
			цис-1,4	транс-1,4	1,2		
CpTiCl ₃	30	508	83.6	1.2	15.2	221	1.82
CpTiBr ₃	30	210	77.7	1.0	21.3	281	2.21
CpTiCl ₂ (OMe)	30	157	83.6	1.3	15.1	228	1.98
CpTiCl ₂ (OEt)	30	176	83.8	1.2	15.0	241	1.72
CpTiCl ₂ (OPr)	30	162	83.3	1.6	15.1	225	1.98
*CpTiCl ₃	40	40	75.5	3.5	21.0	—	—
*CpTiBr ₃	40	46	75.5	3.7	20.8	—	—
*CpTiJ ₃	40	11	73.9	5.1	21.0	—	—
IndTiCl ₃	40	181	75.1	4.1	20.8	—	—

менее активны и стереоспецифичны, чем системы с незамещенной Cp-группой [37].

Таблица 2 иллюстрирует стереоспецифичность действия систем с метилциклопентадиенильными производными титана при полимеризации бутадиена по данным работ [42, 43].

Авторы [42, 43] обращают особое внимание на выгодность получения полибутадиена, содержащего ~80% цис-1,4- и ~20% 1,2-звеньев, поскольку такое сочетание звеньев благоприятно для процесса вулканизации. На эффективность действия систем CpTiX_n + ААО оказывает влияние присутствие свободного Me₃Al в МАО и природа алкильной группы в ААО. Так, катализаторы с участием МАО, освобожденного от несвязанного Me₃Al, проявляют более высокую активность. Полагают [35], что Me₃Al дезактивирует активные центры. В работе [37] изучена полимеризация бутадиена на системе *CpTiCl₃ + ММАО (*Cp – пентаметилциклопентадиенил, ММАО – модифицированный МАО, в котором часть метильных групп заменена на изобутильные). Активность этой системы несколько выше активности системы с немодифицированным МАО, но содержание цис-1,4-звеньев ниже (73–75%), а 1,2-звеньев выше (21–23%). Результаты приведены в табл. 3.

Как отмечено выше, полимеризация на системах с участием МАО эффективно протекает лишь при очень высоких соотношениях Al_{MAO}:переходный металл. В работе китайских исследователей [44] установлено, что при добавлении триизобутилалюминия в систему CpTiX₃ (X = Cl, оксибензоил и т.д.) + МАО (*i*-Bu₃Al:Ti = 100)

полимеризация протекает эффективно уже при соотношении Al_{MAO}:Ti = 400.

Системы на основе цикlopентадиенильных соединений циркония с МАО характеризуются очень низкой активностью при полимеризации диенов [36].

Полимеризация диенов под влиянием систем $\text{MX}_n + \text{алкилалюмоксаны}$

Вторая группа катализитических систем, в которых используют ААО, включает ацетилацетонаты, карбоксилаты, алкоголяты и другие соединения переходных металлов (Ti, Ni, Co, Fe, Cr, V, лантанидов). В первых работах этой серии итальянские исследователи сообщали о полимеризации бутадиена, изопрена и других сопряженных диенов на системах, содержащих соединения Ti, Co, V, Nd в сочетании с МАО [28, 45, 46]. В работах [47, 48] круг использованных металлов был расширен (Ni, Cr, Fe). В табл. 4 приведены данные этих работ, характеризующие стереоспецифичность действия разных систем при полимеризации бутадиена и изопрена. Как видно, системы с участием соединений Ti, V, Co, Nd, Cr, Fe формируют полимеры бутадиена и изопрена, содержащие преимущественно цис-1,4-звенья, причем в полизопрене полностью отсутствуют 1,2-звенья. Наиболее высокой стереоспецифичностью действия характеризуются системы на основе соединений Ti, Ni, Co, Nd. Согласно работе [46], активность систем с участием производных Ti, V, Co, Nd возрастает с увеличением соотношения Al:Mt. Эта зависимость иллюстрируется на примере системы Ti(OBu)₄ + МАО (табл. 5).

Таблица 4. Стереоспецифичность действия каталитических систем $MtX_n + MAO$ при полимеризации бутадиена и изопрена (толуол, $[C_4H_6] = 2.5$ моль/л, $[Mt] = 2 \times 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al : Mt = 1000$)

Опыт, №	MtX_n	Микроструктура полимеров, % звеньев						Литература	
		полибутадиен			полиизопрен*				
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4		
1	Ti(OR) ₄	93	3.7	3.3	93	0	7	[46]	
2	Co(AcAc) ₃	96.4	2.2	1.2	93.3	0	6.7	[46]	
3	Co(AcAc) ₃	91	6	3	85	9	6	[47]	
4	Nd(OCOR) ₃	94.6	3.6	1.8	87	5.7	7.3	[46]	
5	Ni(AcAc) ₂	91	9	0	86	7	7	[47]	
6	Cr(AcAc) ₃	63	23	14	80	13	7	[47]	
7	Fe(AcAc) ₃	78	11	11	83	10	7	[47]	
8	V(AcAc) ₃	0	96.2	3.8	0	96.2	3.8	[46]	
9	V(AcAc) ₃	65	14	21	75	17	8	[47]	

Примечание. В опытах 1, 2, 4, 8 температура полимеризации 15°C (бутадиен) и 0°C (изопрен), в опытах 3, 5, 6, 7, 9 – 30°C (бутадиен) и 0°C (изопрен).

* Во всех случаях в полиизопрене отсутствуют 1,2-звенья.

Необходимо отметить, что каталитические системы с участием MAO, ни один из компонентов которых не содержит галоида или другой электроотрицательной группы, осуществляют *цис*-стереорегулирование при полимеризации бутадиена и изопрена, в то время как аналогичные системы Циглера–Натта с участием триалкиалюминия формируют, как известно, полимеры, содержащие преимущественно 1,2(3,4)- или *транс*-1,4-звенья.

Микроструктура полимеров бутадиена и изопрена, образующихся под действием системы $V(AcAc)_3 + MAO$, по данным разных авторов различна (табл. 4). В работах Porti с сотрудниками [45, 46, 50] было установлено, что стереоспецифичность действия этой системы сильно зависит

от температуры полимеризации: при 20°C и ниже образуются кристаллические *транс*-1,4-полимеры бутадиена ($T_{пл} = 95\text{--}128°C$) и изопрена ($T_{пл} = 35°C$), а при более высокой температуре – полимеры смешанной структуры.

Активность систем $MtX_n + MAO$ существенно зависит от природы переходного металла. Так, по данным работ [45, 46] активность систем на основе соединений Ti, V, Co и Nd при полимеризации бутадиена уменьшается в ряду V–Ti–Co–Nd и составляет соответственно 4831, 3200, 2898 и 638 г полимера на моль переходного металла в час. Активность этих же систем при полимеризации изопрена существенно ниже. Полимеры бутадиена и изопрена, синтезируемые на системах $MtX_n + MAO$, имеют более узкое ММР ($M_w/M_n = 1.29\text{--}1.96$), чем полимеры, получаемые на традиционных системах Циглера–Натта [47, 48].

В работах Endo с сотрудниками, изучавших полимеризацию бутадиена [47] и изопрена [48] под влиянием ацетилацетонатов Ni, Cr, V, Fe, Co, Mn в сочетании с MAO, установлено, что наиболее высокой активностью при полимеризации бутадиена характеризуется никельсодержащая система, а при полимеризации изопрена – ванадийсодержащая. При полимеризации бутадиена активность систем изменяется в ряду: Ni > Cr > V > Fe > Co, а при полимеризации изопрена – в ряду V > Cr > Ni > Fe > Co. Наименее активная кобальтсодер-

Таблица 5. Влияние мольного отношения $Al : Ti$ на активность и стереоспецифичность действия системы $Ti(OBu)_4 + MAO$ при полимеризации бутадиена (толуол, 15°C, $[C_4H_6] = 2.5$ моль/л, $[Ti] = 2 \times 10^{-4}$ моль/л) [46]

$Al : Ti$	Активность катализатора*	Микроструктура полимера, % звеньев			
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	
10	5	78.1	7.3	14.6	
100	659	82.3	3.7	14.0	
1000	3270	93.0	3.7	3.3	

* Активность катализатора выражена в молях прореагировавшего мономера на 1 моль Ti в час.

Таблица 6. Влияние природы алкильной группы в алкилалюмоксане на стереоспецифичность действия катализических систем на основе соединений переходных металлов (MtX_n) при полимеризации диенов

MtX_n	Алкил в алкил- алюмоксане	Мольное отношение $Al : Mt$	Микроструктура полимеров, % звеньев				Литература
			<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	3,4	
Бутадиен							
$Ti(OR)_4$	Me	440	94.6	3.0	2.4	—	[51]
	Me	220	80.6	7.8	11.4	—	[51]
	Et	370	12.4	0	87.6	—	[51]
	<i>i</i> -Bu	208	6.6	12.2	81.2	—	[51]
CoX_2^*	Me	400–800	95	—	—	—	[51]
	<i>i</i> -Bu	400–800	—	—	82	—	[51]
$V(OBu)_4$	Me	10	55	0	45	—	[52]
	<i>i</i> -Bu	53	30	0	70	—	[52]
$V(AcAc)_3$	Me	—	—	87	13	—	[52]
Изопрен							
$V(OBu)_4$	Me	10	0	5	15	80	[52]
$V(Oi-Pr)_4$	<i>i</i> -Bu	100	10	3	27	60	[52]
$CoCl_2 \cdot 2L^{**}$	<i>i</i> -Bu	130	17***	—	5	78	[53]
$V(OPr)_3$	<i>i</i> -Bu	50	4	0	30	66	[52]

* X - диэтилдитиокарбамат.

** L - нонилфенилфосфит.

***Сумма *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев.

жащая система приводит к образованию полимеров как бутадиена, так и изопрена, с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев. В то же время, по данным работы Porti с сотрудниками [45], кобальтсодержащая система характеризуется высокими стереоспецифичностью действия и активностью. Причина этих различий неясна. Следует отметить, что в недавно опубликованной работе [49] было установлено, что активность системы $Co(AcAc)_2 + MAO$ существенно повышается, если катализатор до введения мономера прогреть несколько часов при 40°C. Такой катализатор оказался эффективным и при -78°C.

Изучены кинетические закономерности процессов полимеризации бутадиена [47] и изопрена [48] на системе $Ni(AcAc)_2 + MAO$. Зависимость скорости полимеризации от концентраций мономера и катализатора описываются уравнениями

$$w_{\text{бутадиен}} = k_p [\text{бутадиен}]^{1.9} [Ni(AcAc)_2 MAO]^{0.9}$$

$$w_{\text{изопрен}} = k_p [\text{изопрен}]^{1.8} [Ni(AcAc)_2 MAO]^{0.7}$$

Порядки реакции полимеризации по мономерам, равные 1.9 и 1.8, указывают на роль координации

мономера на активном центре в стадии роста цепи. В этих работах высказано также предположение о возможном протекании полимеризации на изученной системе по механизму "живых" цепей.

Анализируя данные по микроструктуре полимеров, авторы работы [47] делают вывод о существенном влиянии электроотрицательности переходного металла, входящего в активный центр, на стереоспецифичность действия катализатора. Наблюдается линейный рост содержания *цис*-1,4-звеньев в полимере с увеличением электроотрицательности переходного металла.

Стереоспецифичность действия систем $MX_n + AAo$ существенно зависит от природы алкила в AAo. Это установлено авторами работ [51–53], в которых изучали полимеризацию бутадиена и изопрена под влиянием систем на основе $Ti(OR)_4$, $V(OR)_4$, $V(AcAc)_3$, CoX_2 в сочетании с метил-, этил- и изобутилалюмоксанами. Из приведенных в табл. 6 данных следует, что системы с этил- и, особенно, с изобутилалюмоксантами формируют полимеры с преимущественным содержанием 1,2(3,4)-звеньев. Авторы [51] высказывают предположение, что наличие в активном центре объ-

емной изобутильной группы препятствует η^4 координации диена.

Как уже отмечено, системы с участием ААО эффективны лишь при соотношении Al:Mt ~1000. В патенте [54] показана возможность понижения этого соотношения до 200–300 за счет предварительного взаимодействия компонентов каталитической системы до введения мономера. При соотношении Al:Mt <150 система неактивна.

В недавно опубликованной работе [55] сообщено о высокой активности каталитической системы $\text{Co}(\text{octanoat})_2 + \text{MAO}$ ($\text{Al:Co} = 150$) при дополнительном введении в систему *трет*-бутилхлорида, причем компоненты должны смешиваться в строго определенном порядке: MAO, *трет*-BuCl, октаноат кобальта. При ином порядке смешения компонентов скорость полимеризации резко понижается. Необходимость определенного порядка смешения компонентов обусловлена, как полагают авторы, протеканием обменной реакции между MAO и *трет*-BuCl, приводящей к образованию хлоралкилалюмоксана. Оптимальные соотношения компонентов катализатора, обеспечивающие его высокие активность и стереспецифичность действия, составляют $\text{Co:Al:Cl} = 1:150:120$. Образующиеся на этой системе полимеры бутадиена, как и на системе $\text{MtX}_n + \text{MAO}$, имеют более узкое MMP и более линейны, чем полимеры, синтезированные на *цис*-регулирующей системе $\text{Co}(\text{octanoat})_2 + \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{H}_2\text{O}$. Авторы работы [55] отмечают, что разработанная ими каталитическая система позволяет при проведении полимеризации заменить часть ароматического растворителя (бензола) на циклогексан.

МАО оказывает активирующее и *цис*-регулирующее действие и на полимеризацию диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений. В работах [56, 57] установлено, что аллильные производные лантанидов типа $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Ln} \cdot n\text{D}$, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{LnCl} \cdot n\text{D}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{LnCl}_2 \cdot n\text{D}$, где D – электронодонор (диоксан, ТГФ), в комбинации с MAO являются довольно эффективными катализаторами полимеризации бутадиена. При полимеризации на системе $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Ln} \cdot \text{диоксан} + 30 \text{ MAO}$ образуется полибутадиен, содержащий 65% ($\text{Ln} = \text{La}$) и 79% ($\text{Ln} = \text{Nd}$) *цис*-1,4-звеньев, а на системах $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NdCl} \cdot 1.5\text{TGF}$ и $\text{C}_3\text{H}_5\text{NdCl}_2 \cdot \text{TGF}$ в сочетании с MAO ($\text{Nd:MAO} = 1:30$) получается

ПБ, содержащий 98% *цис*-1,4-звеньев. Полимеризация более активно протекает в гептане, чем в толуоле, а образующиеся полимеры характеризуются очень узким MMP: $M_w/M_n = 1.1\text{--}1.3$ [57].

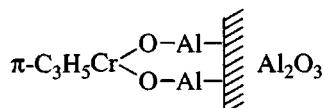
Формирование *цис*-1,4-полимеров бутадиена и изопрена установлено также при их полимеризации под влиянием тетрабензильных производных циркония [36] и титана [58] в комбинации с MAO. В отсутствие MAO тетрабензилцирконий и тетрабензилтитан образуют полимеры, содержащие около 60% 1,2-звеньев и примерно равное количество *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев [2]. В работе [59] установлено, что соединение кобальта $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{C}_4\text{H}_6$ в сочетании с MAO ($\text{Al:Co} = 10$) является эффективным катализатором синтеза кристаллического синдиотактического 1,2-ПБ с температурой плавления 205°C

Полимеризация диенов на системах с MAO характеризуется, как уже указано, образованием полимеров с более узким MMP и отсутствием реакций олигомеризации, но существенным недостатком этих систем является необходимость проведения полимеризации при очень высоких соотношениях Al:Mt, что сильно удорожает процесс, поскольку стоимость MAO в 10 и более раз превышает стоимость алюминийалкилов.

Одним из перспективных направлений в синтезе полидиенов на каталитических системах с участием ААО представляется газофазная полимеризация. Этот метод довольно широко используют при полимеризации олефинов. Данные по газофазной полимеризации диенов пока крайне ограничены [60–64]. Описан синтез полидиенов на системах на основе CpTiCl_3 [60] и соединений лантанидов [61]. Этот процесс осуществляют на гетерогенизованных катализаторах, получаемых взаимодействием компонентов каталитической системы с твердым неорганическим или органическим носителем (например, Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.), в реакторах с мешалкой или кипящим слоем катализатора. В работе [60] приведены данные по полимеризации на системе $\text{CpTiCl}_3 + \text{MAO}$. Изучено влияние условий приготовления катализатора на активность системы и характеристики полимеров. Показано, что активность газофазной полимеризации в ~100 раз превышает активность процесса, проводимого в растворе, при той же стереоспецифичности действия катализатора.

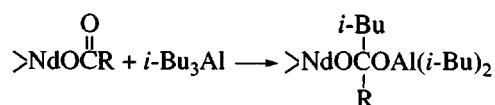
Проведение полимеризации в газовой фазе существенно упрощает технологию процесса, так как исключает стадии регенерации растворителя и очистки непрореагировавшего мономера. Кроме того, при газофазной полимеризации может быть достигнута лучшая дисперсность полимера.

Вопрос о природе активных центров в системах с МАО и причине изменения стереоспецифичности действия большинства из них пока остается невыясненным. В работах [27, 36, 45] высказано предположение, что полимеризация диенов на системах с алкилалюмоксанами, по аналогии с полимеризацией олефинов, протекает на катионных центрах, образующихся при взаимодействии MX_n с МАО, а возникновению катионных центров предшествует реакция алкилирования MX_n . Вместе с тем нельзя исключить и возможность того, что в процессе взаимодействия соединений переходных металлов с МАО происходит химическое связывание переходного металла с МАО с образованием связи $Mt-O-Al$. Это предположение основывается на ряде экспериментальных данных. Так, при изучении стереоспецифичности действия систем на основе *трис- π -аллилхрома* было установлено, что $(\pi-C_3H_5)_3Cr$ формирует преимущественно 1,2(3,4)-звенья, а продукт его взаимодействия с гидроксильными группами оксида алюминия



является катализатором *цис*-полимеризации бутадиена и изопрена [65, 66]. На возможность химического связывания МАО с переходным металлом и роль связей $Mt-O-Al$ указывают полученные в последнее время экспериментальные результаты по полимеризации бутадиена и изопрена на системе $Nd(OCOR)_3 + i-Bu_3Al$ [67]. Эта система вызывает образование *транс*-полимеров диенов [68]. Однако, если полимеризацию проводить на катализаторе, сформированном взаимодействием компонентов при 50°C или длительно выдержанном при комнатной температуре, то образующиеся полимеры содержат до 80% *цис*-1,4-звеньев. Методом ИК спектроскопии в этой системе обнаружены связи $Al-O-Al$ и $O-Al-O$ и уста-

новлено исчезновение карбонильных групп, по-видимому, за счет протекания реакции



В пользу этого предположения свидетельствуют данные работы [47], в которой установлено, что наибольшей активностью характеризуются системы с участием ацетилацетоната и карбоксилатов никеля. Образование связи $Al-O-Zr$ зафиксировано при взаимодействии Cp_2ZrCl_2 с МАО [69].

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Опубликованные в литературе данные по полимеризации диенов под влиянием каталитических систем Циглера–Натта, содержащих различные соединения переходных металлов и алюминийорганические соединения, позволили сделать вывод, что на одном и том же металле в зависимости от его валентного состояния и природы окружающих его лигандов могут быть получены полимеры разной микроструктуры. По меткому выражению Б.А. Долгоплоска: “Микроструктура цепи полидиенов является чувствительным индикатором (лакмусовой бумажкой) на природу активного центра”.

Сложность состава каталитических систем, многообразие реакций, протекающих между их компонентами, нестабильность образующихся металлоорганических соединений не позволяют на основе данных о составе продуктов взаимодействия компонентов системы, особенно когда это взаимодействие проводится в отсутствие мономера, сделать однозначный вывод о природе активных центров, осуществляющих тот или иной тип стереорегулирования. Решению этого вопроса в значительной мере способствовали успехи в развитии химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Алкильные металлоорганические соединения переходных металлов с σ -связью C–Mt, как правило, мало стабильны, в частности, из-за протекания реакций β - и, частично, α -элиминирования H-атома. Более стабильными являются металлоорганические соединения, в которых углеводородная группа, связанная с переходным металлом, не содержит H-атома в β - положении к связи

Таблица 7. Стереоспецифичность действия титанорганических соединений при полимеризации бутадиена (толуол, 20°C, $[C_4H_6] = 3$ моль/л, $[Ti] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, мольное отношение АОС* : Ti = 1)

Опыт, №	Титанорганическое соединение	АОС	Время, ч	Выход полимера, %	Микроструктура полимера, % звеньев			Литература
					цис-1,4	транс-1,4	1,2	
1	(PhCH ₂) ₂ TiI	—	2	49	91	7	2	[72, 73]
2	R ^o TiI**	—	2.5	85	90	7	3	[72, 73]
3	(PhCH ₂) ₂ TiI	i-Bu ₃ Al	1.5	53	96	2	2	[72, 73]
4	(PhCH ₂) ₂ TiI	i-Bu ₂ AlCl	2.5	90	95	3	2	[72, 73]
5	(PhCH ₂) ₂ TiI	R ₂ AlI	1.5	51	95	3	2	[72, 73]
6	PhCH ₂ TiI ₂	R ₃ Al	1	97	90	7	3	[72, 74]
7	(PhCH ₂) ₃ Ti	R ₂ AlI	3	81	93	4	3	[73]
8	PhCH ₂ TiI ₂	—	48	4	32	55	13	[72, 73]
9	R ^o TiCl	—	3	21	29	20	51	[72, 74]
10	R ^o TiCl ₂	—	72	48	47	49	4	[72, 74]
11	R ^o Ti	—	3	25	24	16	60	[73]
12	(PhCH ₂) ₃ Ti	i-Bu ₃ Al	4	27	22	17	61	[74]

* Здесь и в табл. 8, 9 – АОС – алюминийорганическое соединение.

** Здесь и в табл. 9 R^o = олигодиенил – (диен)_{8–10}.

C-Mt, например метильные, бензильные, неопентильные, триметилсилилметильные соединения. Для таких соединений возможна лишь реакция α -элиминирования H-атома, протекающая менее эффективно, чем реакция β -элиминирования [70].

Работами Wilke с сотрудниками [71] была установлена относительно высокая стабильность π -алкенильных производных переходных металлов, которые удачно моделируют растущий конец полимерной цепи при полимеризации сопряженных диенов. Однако большинство таких соединений разлагается при температуре выше 0°C. Между тем, процесс полимеризации диенов протекает стационарно и при гораздо более высоких температурах (50°C и выше). Стабилизация активных центров при полимеризации осуществляется за счет дополнительной π -координации двойной связи полимерной цепи с металлом активного центра, как это было установлено на примере олигодиенильных соединений переходных металлов [26].

В настоящее время синтезированы стабильные металлоорганические соединения ряда переходных металлов (Ti, Ni, Co, лантанидов и т.д.) и

изучена стереоспецифичность их действия при полимеризации бутадиена, изопрена и некоторых других диенов. В настоящем обзоре рассмотрена только полимеризация бутадиена и изопрена.

В табл. 7 приведены данные, характеризующие стереоспецифичность действия различных титанорганических соединений и их комплексов при полимеризации бутадиена, которые позволяют сделать вывод, что катализатором цис-1,4-полимеризации бутадиена являются металлоорганические соединения трехвалентного титана, содержащие по крайней мере один атом иода, (например, R₂TiI). Добавка к R₂TiI триизобутила-алюминия (Al:Ti = 1) вызывает некоторое увеличение активности катализатора при сохранении высокой стереоспецифичности. Той же стереоспецифичностью действия, но значительно большей активностью характеризуется система RTiJ₂ + R₃Al (Al:Ti = 1) [71, 73]. Хлорсодержащие металлоорганические соединения Ti³⁺ вызывают образование ПБ смешанной структуры [72, 74], а под влиянием соединений R₃Ti образуется ПБ, содержащий около 60% 1,2-звеньев. Данные табл. 7 позволяют сделать вывод о том, что в системе TiI_nCl_{4-n} + R₃Al в ходе взаимодействия компонентов могут возникать несколько типов активных

Таблица 8. Полимеризация изопрена под влиянием титанорганических соединений (гексан, 20°C, $[C_5H_8] = 3$ моль/л, $[Ti] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, мольное отношение АОС : Ti = 1)

Титанорганическое соединение	АОС	Время, ч	Конверсия изопрена, %	Микроструктура полимера, % звеньев			Литература
				<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4	
RTiCl ₃	—	620	6.7	80		20	[76]
R'TiCl ₃	—	700	6.0	82		18	[76]
RTiCl ₃	R ₂ AlCl	3	33.4	97.0	0	3.0	[77]
RTiCl ₃	R ₃ Al	790	80.7	Олигомеры			[78]
R'TiCl ₃	R ₂ AlCl	5	48	97.5	0	2.5	[76]

Примечание. R – Me₃SiCH₂, R' – i-Bu.

центров, представляющих собой комплексы иодсодержащих металлоорганических соединений трехвалентного титана с алюминийорганическими соединениями, характеризующихся одинаковой стереоспецифичностью действия, но разной активностью и стабильностью.

В табл. 8 приведены данные, показывающие стереоспецифичность действия титанорганических соединений при полимеризации изопрена. Как видно, алкилтитантрихлорид обладает весьма малой активностью при полимеризации изопрена и формирует полимер с большим содержанием 3,4-звеньев. Комплекс RTiCl₃ · R₂AlCl обладает высокой активностью и стереоспецифичностью действия, давая полимер, содержащий 97% и более *цис*-1,4-звеньев. При замене диалкиалюминий хлорида на триалкиалюминий активность системы резко уменьшается, и основными продуктами превращения изопрена становятся олигомеры. Как уже отмечено, классическая система для *цис*-полимеризации изопрена состоит из эквимольной смеси TiCl₄ и R₃Al и характеризуется высокой активностью и стереоспецифичностью действия (полимер содержит 97.5–97.7% *цис*-1,4-звеньев). Анализ приведенных экспериментальных данных дает основание для вывода о том, что активным центром *цис*-1,4-полимеризации изопрена является комплекс четырехвалентного титана RTiCl₃ · R₂AlCl, т.е. первичный продукт взаимодействия TiCl₄ с R₃Al при мольном соотношении Al:Ti = 1. Этот вывод подтверждается и тем, что металлоорганические соединения трехвалентного титана являются катализаторами олигомеризации изопрена с обра-

зованием линейных димеров и тримеров различного строения [75, 78]. Другое подтверждение – данные работ [79, 80], в которых исследовали полимеризацию изопрена на системе RTiCl₃ + R₂AlCl и классической системе TiCl₄ + R₃Al. Было установлено, что при полимеризации при 20°C до конверсии мономера 40–50% олигомеры не образуются, но при более высокой конверсии они появляются; одновременно с этим в системе обнаруживается (методом ЭПР) трехвалентный титан. Добавка в систему небольшого количества дифенилоксида или пиперилена предотвращает развитие процесса восстановления Ti⁴⁺ в Ti³⁺, и олигомеров в системе нет до глубоких конверсий изопрена.

Таким образом, при полимеризации диенов на титановых катализаторах *цис*-1,4-ПБ формируются на активных центрах, содержащих Ti³⁺, а *цис*-полизопрен – Ti⁴⁺. Появление при полимеризации изопрена соединений Ti³⁺ сопровождается образованием линейных олигомеров, которые, как показано в работах [10, 78], вступают в сополимеризацию с изопреном, ухудшая качество каучука.

Природу активных центров, осуществляющих *цис*-1,4-и 1,2-стереорегулирование при полимеризации бутадиена на кобальтовых катализаторах изучали на системах с участием π-алкенильных соединений кобальта. Согласно работе [81], активным центром, формирующим *цис*-1,4-полимер, является соединение π-RCoCl, обычно в сочетании с алюминийорганическим соединением. На металлоорганических соединениях одновалентного кобальта, например на комплексе C₈H₁₃CoC₄H₆, образуется 1,2-ПБ [82].

Таблица 9. Микроструктура полимеров бутадиена и изопрена, полученных под действием лантанидорганических соединений

Лантанидорганическое соединение	AOС	Мольное отношение Al : Ln	Микроструктура полимеров, % звеньев				Литература
			цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4	
Полибутадиен							
Ph ₃ CLnCl ₂ · ТГФ (Ln – Nd, Pr, Sm)	R ₃ Al	3	98	0	2	–	[90, 92]
R ^o NdCl ₂ · ТГФ	–	–	86	–	–	–	[91, 93]
R ^o NdCl ₂ · ТГФ	R ₃ Al	3	98	1	1	–	[91, 93]
R ₃ Ln (R – PhCH ₂ , R ^o , Ln – Nd, Pr, Sm)	–	–	0	95–97.5	2.5–5	–	[88, 89]
(η ³ C ₃ H ₅) ₃ Nd · ДО	–	–	3	94	3	–	[94]
(η ³ C ₃ H ₅) ₃ Nd · DO	EtAlCl ₂	2	94	5	1	–	[94]
(η ³ C ₃ H ₅) ₃ La · DO	–	–	9	83	8	–	[94, 95]
(η ³ C ₃ H ₅) ₃ La · DO	EtAlCl ₂	2	88	11	1	–	[94, 95]
Полизопрен							
R ₃ Ln (R – PhCH ₂ , R ^o , Ln – Nd, Pr, Sm)	–	–	0	91–95	0	5–9	[88, 89]
R ^o LnCl ₂ (Ln – Nd, Pr)	–	–	96–98	0	0	2–4	[90, 92]
R ^o LnCl ₂ · ТГФ	R ₃ Al	3	98	0	0	2	[90, 92]

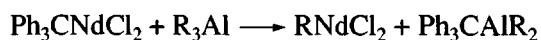
Примечание. ДО – диоксан.

Активные центры цис- и транс-1,4-стереорегулирования в никельсодержащих каталитических системах изучали при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием комплексов никеля π -RNiX, где X – галоген или другая электроотрицательная группа [1, 83–87]. Установлено, что π -алкенилникель иодиды и бромиды вызывают транс-1,4-полимеризацию, а π -алкенилникель хлориды сами по себе неактивны. Активными катализаторами цис-1,4-полимеризации диенов являются π -аллилникель трифторацетат и комплексы π -алкенилникель галогенидов с электроноакцепторами, а также комплексы C₁₂H₁₉Ni · B[C₆H₃(CF₃)₂]₄ [83, 86] и RC₃H₄Ni(C₄H₆)⁺X[–] (X = SbF₆, BF₄, PF₆) [84].

Природу активных центров при полимеризации диенов на лантанидных каталитических системах также выясняли на основе изучения полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием лантанидорганических соединений. Были синтезированы и охарактеризованы лантанидорганические соединения типа R₃Ln (Ln = Nd, Pr, La и т.д., R = бензил [88], трифенилметил [89], аллил [90, 92], олигодиенил [93]); RLnCl₂ и R₂LnCl [94–97]. Большинство этих соединений были выделены в виде комплексов с электронодонорными соединениями (чаще всего с ТГФ). Проведенными исследованиями установлено, что стереоспеци-

фичность действия лантанидорганических соединений одинакова при полимеризации бутадиена и изопрена (табл. 9).

Катализаторами цис-полимеризации являются соединения общей формулы RLnCl₂ и их комплексы с R₃Al [92]. По данным Таубе с сотрудниками [94–96], при полимеризации бутадиена на каталитических системах (C₃H₅)₃NdCl₂ + R₂AlCl и (C₃H₅)₃Nd · диоксан + R₂AlCl, концентрация активных центров равна содержанию исходного лантанидорганического соединения. При полимеризации бутадиена под влиянием системы Ph₃CNdCl₂ + R₃Al (Al:Nd = 3–5), формирующей цис-1,4-полимер, концентрация активных центров лишь немного выше, чем в циглеровской системе NdCl₃ · 3ТБФ + R₃Al (ТБФ – трибутилфосфат), а константы скорости роста одинаковы для обеих систем [92]. Пониженное содержание активных центров в системе Ph₃CNdCl₂ + R₃Al по сравнению с исходной концентрацией неодиморганического соединения обусловлена тем, что диен не внедряется по связи Ph₃C–Nd, а обменная реакция



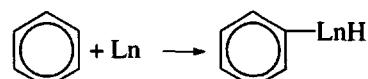
протекает медленно. По данным работы [92] соединения R₂LnCl не вызывают полимеризацию

Таблица 10. Полимеризация диенов под влиянием продуктов реакции ароматических соединений с металлическими лантанидами в условиях механической активации (гексан, концентрация диена – 1.5 (опыты 1–4), 3 моль/л (опыты 5–14), мольное отношение диен : Ln ≈ 1000. Температура полимеризации 50°C (опыты 1–4, 8, 9, 11–14) и 20°C (опыты 5–7, 10)

Опыт, №	Катализитическая система	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Микроструктура полимеров, % звеньев				Литература
				цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4	
Бутадиен								
1	Eu + бензол	1	86.3	82.0	3.0	15.0	–	[98]
2	Nd + бензол	10	68	95.5	2.7	1.8	–	[98]
3	Nd + толуол	10	75	92.0	4.0	4.0	–	[98]
4	Pr + бензол	10	3.6	88.5	7.7	3.8	–	[98]
5	Nd + анизол	12	69	84.0	12.5	3.5	–	[99]
6	Nd + анилин	30 (суток)	5	24.5	32.0	43.5	–	[99]
7	Nd + пиридин	24	12	40.0	12.0	48.0	–	[100]
8	Gd + пиридин	30	90	26.5	12.5	61.0	–	[100]
9	Nd + хинолин	6	42	35.0	13.5	51.5	–	[100]
10	Nd + тиофен	20	61	75.5	9.5	15.0	–	[100]
Изопрен								
11	Eu + бензол	1	85	65.0	0	0	35.0	[99]
12	Nd + бензол	10	42	81	3.0	4.0	12.0	[99]
13	Gd + пиридин	36	70	0	45.5	9.0	45.5	[100]
14	Nd + хинолин	42	85	0	32.0	20.0	48.0	[100]

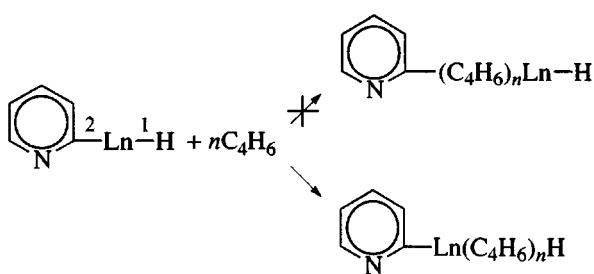
диенов, а под действием R_3Ln образуются *транс*-1,4-полимеры. Это показано на примере трибензильных производных неодима и празеодима [88], *трикс-π*-аллильных соединений неодима и лантана [94], *трикс*-(олигодиенил)неодима [96]. Приведенные выше данные по стереоспецифичности действия различных лантанидорганических соединений и систем Циглера–Натта на основе соединений трехвалентных лантанидов, свидетельствуют о том, что эти системы являются катализаторами, формирующими 1,4-(цис- и *транс*)-звенья. Образование полимеров диенов с высоким содержанием 1,2(3,4)-звеньев не характерно для этих катализаторов. Катализитические системы на основе хлоридов двухвалентных лантанидов также формируют 1,4-полимеры [97]. В то же время в недавно опубликованных работах [98–100] описан синтез на лантанидсодержащих катализаторах полимеров бутадиена и изопрена с высоким содержанием 1,2- и 3,4-звеньев. В этих работах полимеризацию диенов проводили под влиянием лантанидорганических соединений, образующихся при взаимодействии в условиях механической активации металлических лантанидов (Nd, Pr, Gd, Eu) с ароматическими углеводо-

родами, функциональными производными бензола и гетероароматическими соединениями путем внедрения атома металла по связи C–H, например, по схеме



Из табл. 10 видно, что продукты взаимодействия бензола, толуола и других ароматических углеводородов с лантанидами вызывают образование полимеров с преимущественным содержанием цис-1,4-звеньев, а продукты взаимодействия лантанидов с анилином, пиридином и хинолином формируют полимеры с необычно высоким содержанием 1,2- и 3,4-звеньев. Повышенное содержание 1,2-звеньев в ПБ и 3,4-звеньев в полизопрене обусловлено тем, что в продуктах взаимодействия анилина, пиридина и хинолина с лантанидами электронодонор непосредственно связан с атомом металла активного центра σ-связью на протяжении всего процесса полимеризации и сильно влияет на микроструктуру полимера. Это означает, что полимеризация под действием продуктов реакции гетероароматических

соединений или функциональных производных бензола с лантанидами инициируется только по связи Ln–H (связь 1), а связь 2 не участвует в полимеризации [100]:



Если бы полимеризация протекала по связи “2”, то электронодонорная группа в процессе полимеризации удалялась бы от активного центра и не могла бы существенно влиять на микроструктуру полимера, подобно тому, как это показано в работе [101] при полимеризации бутадиена и изопрена под действием диэтиламида лития.

Рассматривая природу активных центров при полимеризации диенов под влиянием катализаторов Циглера–Натта, необходимо учитывать возможность образования в одной и той же катализической системе нескольких типов активных центров, обладающих одинаковой стереоспецифичностью действия, но различающихся по активности и стабильности, что приводит к формированию полимеров с широким молекулярно-массовым распределением. Полицентровость катализических систем убедительно показана в работах Монакова с сотрудниками [102–105] на основе математического анализа кривых ММР *цикло*-1,4- и *транс*-1,4-полимеров бутадиена, полученных на катализитических системах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi + R_3\text{Al}$ и $\text{VOCl}_3 + R_3\text{Al}$. Установлено, что при полимеризации бутадиена на *цикло*-стереорегулирующем неодимовом катализаторе существуют разные активные центры (по крайней мере четырех типов), обладающие одинаковой стереоспецифичностью действия, но различающиеся по активности и стабильности. В случае *транс*-стереорегулирующего ванадийсодержащего катализатора обнаружено по крайней мере три типа активных центров. Авторы отмечают, что способ формирования лантанидного катализатора может оказывать влияние на число типов активных центров, а следовательно, и на молекулярно-массовые характеристики полимера.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ

В резиновой промышленности широко применяют сополимеры бутадиена со стиролом и некоторыми полярными мономерами (метилметакрилатом, акрилонитрилом и т.д.). Используемые сейчас в различных областях резиновой промышленности каучуки СКС получают методом радикальной полимеризации в водной эмульсии. В случае проведения полимеризации при температуре 50°C (каучук СКС-30) бутадиеновая часть сополимера содержит 75–80% 1,4-звеньев (преимущественно *транс*-структур) и 20–25% 1,2-звеньев. При понижении температуры полимеризации содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части цепи несколько снижается, благодаря чему так называемый “холодный” каучук СКС-30А, синтезируемый при температуре 5°C, отличается от СКС-30 лучшими технологическими свойствами, а резины из него лучше по прочностным характеристикам и сопротивлению истиранию. Его применяют в основном в производстве автомобильных шин [106].

Константы сополимеризации бутадиена r_1 со стиролом r_2 при радикальном инициировании ($r_1 = 1.4–1.8$, $r_2 = 0.5–0.8$, $r_1 r_2 \sim 1$) способствуют образованию статистических сополимеров. Однако главным образом по экологическим причинам возникла актуальная задача отказа от водно-эмulsionционного способа полимеризации и перехода к синтезу бутадиен-стирольных каучуков в углеводородном растворе. Перед исследователями возникла проблема разработки катализитических систем, которые позволили бы получать статистические сополимеры бутадиена со стиролом с более высоким содержанием *цикло*-1,4-звеньев в бутадиеновой части цепи.

Исследования в этой области начались вскоре после открытия катализаторов Циглера–Натта, позволявших получать ПБ, содержащий почти исключительно *цикло*-1,4-звенья. Однако первые исследования сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием катализаторов Циглера–Натта не дали положительных результатов. Была изучена сополимеризация бутадиена и изопрена со стиролом под влиянием титановых катализитических систем $\text{TiCl}_4 + R_3\text{Al}$; $\text{TiCl}_4 + I_2 + R_3\text{Al}$; $\alpha\text{-TiCl}_3 + R_3\text{Al}$, а также некоторых индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов (Ni, Ti, Mo, W и т.д.) и их комплек-

Таблица 11. Константы сополимеризации диенов со стиролом на координационных *cis*-регулирующих катализитических системах в среде толуола (r_1 – диен, r_2 – стирол)

Каталитическая система	Температура полимеризации, °C	r_1	r_2	Литература
Бутадиен				
Ni(AcAc) ₂ + Et ₃ Al ₂ Cl ₃	20	9.0	1.0	[109]
Ni(бензоат) ₂ + Et ₃ Al ₂ Cl ₃	20	10	1	[109]
Co(AcAc) ₂ + Et ₃ Al ₂ Cl ₃	25	8.0	0.5	[109]
Ni(AcAc) ₂ + MAO	30	3.6	0.07	[110]
Co(AcAc) ₂ + MAO	30	60	0.6	[111]
Nd(OCOCF ₃) ₃ + R ₃ Al + Me ₃ CCH ₂ Br	50	1.25	0.71	[112]
Nd(OCOCl) ₃ + R ₃ Al + R ₂ AlCl	50	5.66	0.86	[113]
Gd(OCOCl) ₃ + R ₃ Al + R ₂ AlCl*	50	9.0	0.9	[114, 115]
Gd(OCOCl) ₃ + R ₃ Al + R ₂ AlCl*	60	3.1	0.3	[114]
CpTiCl ₃ + MAO (Al : Ti = 1000)	18	11.5	0.14	[116]
*Cp ₂ Sm(μ -Me ₂)AlMe ₂ + i-Bu ₃ Al + (Ph ₃ C)B(C ₆ F ₅) ₄	50	16.9	0.4	[118]
Изопрен				
Nd(OCOCF ₃) ₃ + R ₃ Al + Me ₃ CCH ₂ Br	50	1.05	0.5	[112]
Nd(OCOCl) ₃ + R ₃ Al + R ₂ AlCl	40	7.03	0.84	[113]
Gd(OCOCl) ₃ + R ₃ Al + R ₂ AlCl*	60	3.4	0.5	[14]
Ni(AcAc) ₂ + MAO	30	0.88	1.18	[48]
CpTiCl ₃ + MAO (Al : Ti = 1000)	40	6.3	0.35	[117]

* Полимеризация в среде гексана.

сов с электроноакцепторами [1, 3]. Во всех случаях константы сополимеризации диенов были гораздо выше констант сополимеризации стирола. При этом входжение звеньев стирола в цепь сопровождалось значительным уменьшением ММ сopolимера. Наблюдаемые явления в большой степени обусловлены различиями в закономерностях полимеризации олефинов и сопряженных диенов. Это связано и с возможностью η^4 -координации диена на активном центре и с большей стабильностью концевого звена при полимеризации диенов за счет его π -аллильной структуры [2, 107, 108].

Развитие исследований по созданию новых катализитических систем для полимеризации диенов, в том числе и с участием ААО, вызвало новый интерес к изучению сополимеризации диенов со стиролом. Были использованы катализитические системы на основе соединений никеля, кобальта, лантанидов и других металлов. В табл. 11 приведены величины констант сополимеризации бутадиена и изопрена со стиролом на различных системах координационного типа. Видно, что при сополимеризации бутадиена со стиролом под

влиянием систем на основе ацетилацетонатов никеля и кобальта в сочетании как с этилалюминий-сесквихлоридом, так и с МАО активность диена значительно выше активности стирола. Близкие активности мономеров при сополимеризации бутадиена (изопрена) со стиролом наблюдались лишь на катализитической системе на основе трифторацетата неодима, а при сополимеризации изопрена со стиролом на системе Ni(AcAc)₂–МАО стирол оказался даже несколько более активным, чем изопрен.

В работе [110] показано, что при сополимеризации бутадиена со стиролом активность катализитических систем на основе ацетилацетонатов переходных металлов в сочетании с МАО определяется природой металла (табл. 12). Наибольшей активностью характеризуется никельсодержащая система. Замена МАО на Me₃Al, Et₃Al или Et₂AlCl резко понижает активность катализатора [110].

Интересные результаты получены при сополимеризации бутадиена (изопрена) со стиролом под влиянием катализаторов на основе трихлор-

Таблица 12. Сополимеризация бутадиена со стиролом под влиянием систем $Mt(AcAc)_n + MAO$ [110] (толуол, [бутадиен] = [стирол] = 1.5 моль/л, $[Mt] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, мольное отношение $MAO : Mt = 100$)

$Mt(AcAc)_n$	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание стирола в сополимере, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание звеньев в бутадиеновой части сополимера, %		
						<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2
$Ni(AcAc)_2$	1	42.8	20.4	2.0	2.5	91	9	0
$Cr(AcAc)_3$	5	18.3	6.3	1.6	2.09	68	22	10
$Co(AcAc)_3$	5	9.9	1.0	19.0	2.82	91	5	4
$V(AcAc)_3$	5	2.6	4.7	14.1	2.87	63	16	21
$Fe(AcAc)_3$	5	1.5	5.0	6.0	2.90	73	14	11
$Mn(AcAc)_3$	5	0.1	—	—	—	—	—	—

Таблица 13. Сополимеризация бутадиена со стиролом на системе $Gd(OCOCCl_3)_3 + i-Bu_3Al + Et_2AlCl$ [16] (гексан, 50°C, [бутадиен + стирол] = 4 моль/л, мольное отношение $i-Bu_3Al : Gd = 25$, $Et_2AlCl : Gd = 2$)

Содержание стирола в исходной смеси, мол. %	Время сополимеризации, ч	Выход сополимера, %	Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. %	Содержание звеньев в бутадиеновой части сополимера, %			$M_w \times 10^{-3}$
				<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	
0	5 мин	16	—	92	4	4	158
10	1.5	8	3.8	90	6	4	70
40	16	21	14.1	75	16	9	20
70	32	18	51.7	68	21	11	8
90	40	26	74.4	55	31	14	3.6

Таблица 14. Сополимеризация бутадиена со стиролом на системе $(C_5Me_5)Sm(\mu\text{-}Me)_2AlMe_2 + i-Bu_3Al + (Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ [118] (толуол, 50°C, [бутадиен + стирол] = 6 моль/л, мольное отношение $Al : Sm = 3$, $B : Sm = 1$)

Содержание стирола в исходной смеси, мол. %	Время сополимеризации, мин	Выход сополимера, %	Содержание стирола в сополимере, мол. %	Содержание звеньев в бутадиеновой части сополимера, %			$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
				<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2		
40	0.5	21	4.6	94.6	4.4	1.0	142	1.46
50	1	22	7.2	95.1	3.9	1.0	124.8	1.59
60	6	20	11.4	91.7	7.2	1.1	124.2	1.69
70	12	23	19.1	87.4	11.7	0.9	67.8	1.75
80	50	21	33.2	80.2	18.7	1.0	52.2	2.23

(трифтор)ацетатов лантанидов [112–114]. Наблюданное сближение констант сополимеризации на этих системах открывает возможность получения статистических сополимеров. Эффективность систем $Ln(OCOCCl_3)_3 + R_3Al + R_2AlCl$ зависит от природы лантанида и изменяется в ряду $Pr > Nd > Gd > Dy > Y$.

Во всех работах по сополимеризации диенов со стиролом на координационных катализаторах отмечено, что вхождение стирола в полимерную

цепь сопровождается понижением содержания *цис*-1,4-звеньев в диеновой части цепи и повышением доли *транс*-1,4- и 1,2-звеньев. При этом наблюдается значительное понижение ММ продукта. Таблицы 13 и 14 иллюстрируют эти явления на примере сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием систем $Gd(OCOCCl_3)_3 + i-Bu_3Al + Et_2AlCl$ [16] и $Cp_2Sm(\mu\text{-}Me)_2AlMe_2 + i-Bu_3Al + (Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ [118].

В работе [109] на основе детального изучения ИК- и ЯМР-спектров сополимеров бутадиена со стиролом, полученных на системе: $\text{Ni}(\text{AcAc})_2 + \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, сделан вывод, что резкое изменение микроструктуры диеновой части сополимера имеет место в диадах бутадиен–стирол, а в диадах бутадиен–бутадиен сохраняется *цис*-1,4-структура звеньев, а при сополимеризации на системах $\text{Ln}(\text{OCOCl}_3)_3 + \text{R}_3\text{Al} + \text{R}_2\text{AlCl}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) содержание *цис*-звеньев в бутадиеновой части цепи существенно ниже, чем в сополимерах, полученных на системе $\text{Ni}(\text{AcAc})_2 + \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Авторы работ [113, 114] показали, что в этих случаях содержание *цис*-звеньев понижается и в диадах бутадиен–бутадиен. В работе [114] установлено также, что при сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием системы на основе карбоксилатов гадолиния $\text{Gd}(\text{OCOR})_3$ содержание стирола в сополимере зависит от природы R. При $R = \text{CCl}_3$ содержание стирольных звеньев выше, чем при $R = \text{CH}_3$.

Анализ опубликованных данных по сополимеризации бутадиена (изопрена) со стиролом показывает, что проблема получения статистических сополимеров этих мономеров с заданными структурой и свойствами остается пока не решенной и требует дополнительного поиска новых катализитических систем и условий сополимеризации.

В последние годы опубликованы работы по синтезу привитых сополимеров стирола и изопрена путем сополимеризации стирола с макромономерами, полученными из изопрена [119–121]. Макромономеры получали полимеризацией изопрена под влиянием *втор*-BuLi с последующей обработкой полимеризата аллилхлоридом или *n*-хлорметилстиролом. Сополимеризацию стирола с макромономерами, содержащими винильные или стирольные концевые группы, проводили под влиянием каталитической системы $\text{CpTiCl}_3 + \text{MAO}$ [119] или $\text{Ni}(\text{AcAc})_2 + \text{MAO}$ [121]. Наиболее активно процесс потекает на второй системе, и, по данным ЯМР, стирольная часть привитого сополимера имеет изотактическую структуру. Структура стирольной части привитого сополимера, полученного на первой системе, – синдиотактическая. Доля изопренового макромономера в привитом сополимере выше при проведении сополимеризации на никельсодержащей системе. По данным спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C двойные связи изопренового макромономера

не участвуют в процессе сополимеризации, и все изопреновые звенья находятся в боковой цепи привитого сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
3. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
4. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
5. Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981.
6. Синтетические каучуки / Под ред. Гармонова И.В. Л.: Химия, 1983.
7. Кроль В.А., Парфенова Г.А., Бурова Г.В., Карелина Р.Н., Скрипьева Л.Н. // Пром-сть СК. 1972. № 8. С. 9.
8. Кроль В.А., Парфенова Г.А., Карелина Р.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 10. С. 746.
9. Фархиева И.Т., Кудашев Р.Х., Монаков Ю.Б., Панасенко А.А., Глухов Е.А., Минскер К.С., Рафикова С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 674.
10. Монаков Ю.Б., Глухов Е.А., Фархиева И.Т., Кудашев Р.Х., Минскер К.С., Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Рафикова С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 385.
11. Кропачева Е.Н., Смирнова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 427.
12. Глебова Н.Н., Долгоплоск Б.А., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Шараев О.К., Яковлев В.А., Бырихина Н.Н., Гольберг И.П., Зaborистов В.Н. Пат. 2059654 Россия. 1995 // Б.И. 1996. № 13.
13. Смирнова Л.В., Тихомирова И.Н., Кропачева Е.Н., Золотарев В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 458.
14. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 6. P. 1195; 1995. V. 33. № 13. P. 2175; 1998. V. 36. № 13. P. 2283.
15. Kaita S., Kobayashi E., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 16. P. 3431.

16. *Yini Y., Wang P., Pei F., Cheng G., Cui L., Sang G.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 2. P. 349.
17. *Забористов В.Н., Ряховский В.С.* // 1 Всерос. конф. по каучуку и резине. Секция "Сырье для резиновой промышленности. Синтез, структура и свойства каучуков". М., 2002. С. 113.
18. *Гусев А.В., Золотарев В.Л., Рачинский А.В., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.Н.* // 1 Всерос. конф. по каучуку и резине. Секция "Сырье для резиновой промышленности. Синтез, структура и свойства каучуков". М., 2002. С. 112.
19. *Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Шелохнева Л.Ф., Полетаева И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1741.
20. *Нефедова Е.В., Гришин Б.С., Кузнецова Е.И., Львова Т.М., Седов А.С., Скок В.И.* // Тез. докл. 8 Науч.-практич. конф. "Резиновая промышленность, сырье, материалы, технология". М., 2001. С. 90.
21. *Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш.* // Башкирский хим. журн. 1997. Т. 4. № 2. С. 14.
22. *Kaminsky W., Kypeer K., Brintzinger H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985. B. 24. S. 507.
23. *Sinn H., Kaminsky W., Wellmer H., Weldt A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1980. B. 19. S. 390.
24. *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigation* / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
25. *Цветкова В.И.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
26. *Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. № 1. С. 15.
27. *Ricci G., Italia P., Giarrusso A., Porri L.* // *Organomet. Chem.* 1993. V. 451. P. 67.
28. *Oliva P., Longo P., Grassi A., Ammendola P.* // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1990. № 11. P. 519.
29. *Longo P., Peluso A., Oliva P., Zambelli A.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 16. P. 5500.
30. *Longo P., Grisi F., Proto A.* // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1997. V. 18. P. 183.
31. *Peluso A., Improto R., Zambelli A.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2219.
32. *Ricci G., Panagia P., Porri L.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 2. P. 361.
33. *Ricci G., Bosisio G., Porri L.* // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1996. V. 17. № 11. P. 781.
34. *Ricci G., Porri L., Giarrusso A.* // *Macromol. Symp.* 1995. P. 389.
35. *Miyazawa A., Kase T., Soga K.* // *Polym. Prepr.* 1999. V. 40. № 1. P. 109.
36. *Longo P., Oliva P., Proto A., Zambelli A.* // *Gazzetta Chimica Italiana*. 1996. V. 126. P. 377.
37. *Ikai S., Yamashita J., Kai Y., Murakawi M., Yano T., Hung J.* // *J. Molecular Catalysis. A*. 1999. V. 140. P. 115.
38. *Suzuki M., Tsuimoto N., Yamashita J., Ikai S.* // *Int. Symp. Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization*. Hamburg, 1998. P. 83.
39. *Porri L., Ricci G., Giarrusso A.* // *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerizations. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 519.
40. *Ikai S., Suzuki M., Tsuimoto M., Iwamoto Y., Yuaba S., Yamashita S.* // *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerizations. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 558.
41. *Zambelli A., Grassi A., Longo P.* // *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerizations. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1999. P. 548; *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. S. 223.
42. *Kaminsky W., Scholz V.* *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization Catalysts for a new Millennium*. Berlin: Springer Verlag, 2001. P. 346.
43. *Kaminsky W., Schwecke G., Strubel G.* // Конференция Bayer. Leverkusen, 2000.
44. *Huang Z. Lin* // *Acta Polymerica Sinica*. 2001. № 5. P. 580.
45. *Ricci G., Italia S., Comitam G., Porri L.* // *Polym. Commun.* 1991. V. 32. № 12. P. 514.
46. *Porri L., Giarrusso A., Ricci G.* // *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1993. V. 66. P. 231.
47. *Endo K., Ushido Y., Natsudo Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. P. 3515.
48. *Endo K., Masaki K., Ushida Y.* // *Polym. J.* 1997. V. 29. № 7. P. 583.
49. *Endo K., Hatakeyama N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 16. P. 2793.

50. Ricci G., Porri L. // Int. Symp. Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization. Hamburg, 1998. P. 113.
51. 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.
52. Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Рыков С.В., Ходжаева В.А., Антипов Е.М., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 594.
53. Нехаева Л.А., Ходжаева В.А., Купцов С.А., Фролов В.М., Шклярук Б.Ф., Коноваленко Н.А., Тихомирова И.А., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. № 8. С. 1344.
54. Нехаева Л.А., Гавриленко И.Ф., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Волков А.А., Корнеев Н.Н., Храпова И.М., Вышинская Л.И. // Пат. 2056440 Россия. 1996.
55. Cass P., Prott K., Mann T., Laslett B., Rizzardo E., Burford R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 16. P. 3277.
56. Taube R., Windisch H., Maiwald S., Hemling H. // J. Organomet. Chem. 1996. B. 513. P. 49.
57. Taube R. // Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler–Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 531.
58. Zambelli A., Ammendola P., Proto A. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2126.
59. Porri L., Giarusso A., Ricci G. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. 48–49. P. 239.
60. Kaminsky W., Strubel C. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2519.
61. Silvester G., Vernaleken H. // Pat. 5.908.904 USA. 1999.
62. Sone T., Takashima A., Nonaka K., Hattori Ti. // Pat. 6.130.299 USA. 2000.
63. Zollner K., Reichert K.H. // Chimie Ingenieur Technik. 2000. V. 72. S. 41.
64. Sun J., Eberstein C., Reichert K.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. № 2. P. 203.
65. Орешкин И.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1840.
66. Шмонина В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. С. 566; А. 1973. Т. 15. № 3. С. 647.
67. Тинякова Е.И., Костицына Н.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1582.
68. Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
69. Лалаян С.С., Фушман Э.А., Львовский В.Э., Нифантьев И.Э., Марголин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 961.
70. Яковлев В.А., Орешкин И.А., Долгоплоск Б.А. // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. № 1. С. 93.
71. Wilke G., Bogdanovic B., Hard P. // Angew. Chem. 1966. B. 78. № 3. S. 157.
72. Афиногенова Л.Л., Гузман И.Ш., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 2. С. 389; 1981. Т. 257. № 5. С. 1162.
73. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I., Guzman I.Sh., Afinogenova L.L. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 244. P. 137; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 1535.
74. Гузман И.Ш., Смеркин С.П., Афиногенова Л.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2583.
75. Сальникова И.В., Адрев О.И., Гузман И.Ш., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 629.
76. Гузман И.Ш., Адрев О.И., Сальникова И.В., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 355.
77. Адрев О.И., Гузман И.Ш., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 881.
78. Сальникова И.В., Адрев О.И., Гузман И.Ш., Бондаренко Г.Н., Кофман В.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 629; 1987. Т. 296. № 2. С. 355.
79. Адрев О.И., Гузман И.Ш., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Антипин М.Р., Стручков Ю.Т., Кучеров А.В., Ануфриенко В.Ф., Захаров В.В. // Тез. докл. 5 Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. М., 1990. С. 217.
80. Адрев О.И., Гузман И.Ш., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Захаров В.В., Ануфриенко В.Ф., Кучеров А.В. // Тез. докл. 1 Республ. конф. по интенсификации нефтехимических процессов. Нижнекамск, 1990. С. 45.

81. Шараев О.К., Глебова Н.Н., Маркевич И.Н., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 447.
82. Ricci G., Italia S., Porri L. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 10. P. 305.
83. Porri L., Natta G., Gallazzi M. // Chim. e Ind. Milan. 1964. V. 46. P. 428.
84. Taube R., Gehrke P., Bohm P. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 395. P. 341.
85. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Шараев О.К. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
86. Taube R., Wache S., Kehlen H. // J. Molec. Catal., Chem. 1995. V. 97. № 1. P.21.
87. Кормер В.А., Лобач М.И. // Синтетические каучуки / Под ред. Гармонова И.В. Л: Химия, 1983. С. 100.
88. Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 375.
89. Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.
90. Маркевич И.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.
91. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
92. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
93. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I., Markevich I.N., Soboleva T.V., Sharaev O.K., Yakovlev V.A. // Organomet. Chem. 1983. V. 255. P. 71.
94. Taube R. // Metallorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. 1999. P. 531.
95. Taube R., Mainwald S., Sieler J. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 621. № 1–2. P. 327.
96. Taube R., Mainwald S. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 552. № 1–2. P. 195.
97. Санягин А.Р., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
98. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлев В.А., Гольштейн С.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 442.
99. Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Гольштейн С.Б., Соколова В.Л., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 556.
100. Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1089.
101. Николаев Н.И., Геллер Н.М., Долгоплоск Б.А., Згонник В.Н., Кропачев В.А. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 6. С. 811.
102. Sigaeva N.N., Usmanov T.S., Budtov V.P., Monakov Yu.B. // J. Polym. Sci. 2000. V. 42. № 1–2. P. 1; J. Polym. Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 475.
103. Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.
104. Сигаева Н.Н. // Автореф. дис... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т органической химии УНЦ РАН, 2001.
105. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 389.
106. Соболев В.М., Бородина И.В. Промышленные синтетические каучуки. М.: Химия, 1977
107. Редькина Л.И., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 2. С. 397.
108. Островская И.Я., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 4. С. 892.
109. Kobayashi E., Furukawa J., Ochiai M., Tsujimoto T. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 10–11. P. 871.
110. Endo K., Matsuda Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 20. P. 3833.
111. Endo K., Matsuda Y. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 13. P.1426.
112. Yingtai J., Peixin W., Fengkui C., Ligiang C., Chunlei S. // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 349.
113. Kobayashi E., Hayashi N., Aoshima S., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 2. P. 241; № 11. P. 1707.
114. Kobayashi E., Kaito S., Aoshima S., Furukawa J. // J. Polim. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 6. P. 1195; V. 33. № 2. P. 75.
115. Kobayashi E., Kaito S., Furukawa J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 13. P. 2175.

116. Zambelli A., Proto A., Longo P., Oliva P. // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. № 7. P. 2623.
117. Pellechia C., Proto A., Zambelli A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4450.
118. Kaito S., Hou Z., Wakatsuki J. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 6. P. 1539.
119. Endo K., Senoo K. // *Macromol. Rapid Commun.* 1998. V. 19. № 11. P. 563.
120. Endo K., Senoo K., Takakura Y. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 8. P. 1413.
121. Senoo K., Endo K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 1247.

New Aspects of Stereospecific Polymerization of Butadiene and Isoprene with Coordination Catalysts

E. I. Tinyakova and V. A. Yakovlev

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

Abstract—The state-of-the-art in the field of polymerization of butadiene and isoprene with novel catalytic systems involving alkylaluminoxanes is described after a brief account of studies devoted to the stereospecific *cis*-polymerization of butadiene and isoprene with classical Ziegler–Natta systems based on aluminum alkyls. Notions concerning the nature of active centers in the coordination polymerization of dienes and information on the copolymerization of butadiene and isoprene with styrene initiated by coordination catalysts are also considered.