

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391109 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.08.02

(22) Дата подачи заявки
2021.11.25

(51) Int. Cl. C08F 297/06 (2006.01)
C08F 236/08 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

(54) ДИЕНОВЫЕ СТЕРЕОБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 102020000028823

(32) 2020.11.27

(33) IT

(86) PCT/EP2021/082931

(87) WO 2022/112387 2022.06.02

(71) Заявитель:
КМ ТЕКНОЛОДЖИС ГМБХ (CH)

(72) Изобретатель:
Малачини Адриано (AE), Риччи
Джованни, Леоне Джузеппе (IT)

(74) Представитель:
Вахнин А.М. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к стереоблок-сополимерам изопрена и бутадиена и/или пентадиена, в которых различные стереорегулярные блоки, соединенные друг с другом посредством единственной точки соединения, имеют различные структуры и термические свойства. Настоящее изобретение также относится к способу получения вышеуказанных сополимеров, который включает в себя образование стереоблоков на последовательных этапах, но в присутствии одной каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта, фосфина и органического соединения алюминия.

202391109

A1

A1

202391109

ДИЕНОВЫЕ СТЕРЕОБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к диеновым стереоблок-сополимерам, в которых разные стереорегулярные блоки, соединенные друг с другом посредством одной точки соединения, имеют разные структуры и термические свойства.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к сополимерам изопрена и бутадиена и/или пентадиена.

Настоящее изобретение также относится к способу получения вышеуказанных сополимеров.

Известно, что стереоспецифичная полимеризация сопряженных диенов является чрезвычайно важным процессом в химической промышленности для получения продуктов, входящих в число наиболее широко используемых каучуков.

Также известно, что среди различных полимеров, которые могут быть получены стереоспецифичной полимеризацией 1,3-бутадиена (т.е. 1,4-цис; 1,4-транс; синдиотактический 1,2; изотактический 1,2; атактический 1,2; смешанная структура 1,4-цис/1,2 с переменным содержанием звеньев 1,2), изопрена (т.е. 1,4-цис; 1,4-транс; синдиотактический и изотактический 3,4; структура с чередующимися цис-1,4/3,4) и пентадиена (т.е. изо- и синдиотактический 1,4-цис; изотактический 1,4-транс; синдиотактический 1,2, цис и транс) [в Porri L. et al., «Comprehensive Polymer Science» (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, том 4, часть II, стр. 53-108] только 1,4-цис-полибутадиен, синдиотактический 1,2-полибутадиен и цис-1,4-полиизопрен производятся и продаются в промышленных масштабах. Дополнительную информацию, касающуюся указанных полимеров, можно найти, например, в: Takeuchi Y. et al., «New Industrial Polymers», «American Chemical Society Symposium Series» (1974), Том 4, стр. 15-25; Halasa A. F. et al., «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology» (1989), 4th Ed., Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, New York, том 8, стр. 1031-1045; Tate D. et al., «Encyclopedia of Polymer Science and Engineering» (1989), 2nd Ed., Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, New York, том 2, стр. 537-590; Kerns M. et al., «Butadiene Polymers», в «Encyclopedia of Polymer Science and Technology» (2003), Mark H. F. Ed., Wiley, том 5, стр. 317-356.

Все перечисленные выше изопреновые, пентадиеновые и бутадиеновые полимеры могут быть получены с помощью различных каталитических систем на основе переходных металлов (например, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) и лантаноидов (например, La, Pr, Nd) [в Porri L. et al., «Comprehensive Polymer Science» (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, том 4, часть II, стр. 53-108; Thiele S. K. H. et al., «Macromolecular Science. часть C: Polymer Reviews» (2003), C43, стр. 581-628; Osakada, K. et al., «Advanced Polymer Science» (2004), том 171, стр. 137-194]. Действительно, соответствующим образом варьируя каталитическую систему, тип мономера и условия полимеризации, можно получать стереорегулярные полимеры различной структуры (цис-

1,4; транс-1,4; изо- и синдиотактическая 1,2-структура; изо- и синдиотактическая 3,4-структура; смешанная цис-1,4/1,2-структура).

Каталитические системы на основе кобальта, несомненно, являются более универсальными, чем те системы, которые используются для полимеризации сопряженных диолефинов, поскольку, например, при соответствующем выборе каталитической рецептуры с их помощью можно получать из бутадиена все возможные изомеры полибутадиена [Ricci G. et al. *Polymer Commun* (1991) 32, 514-517; Ricci G. et al., «*Advances in Organometallic Chemistry Research*» (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, стр. 1-36; Ricci G. et al., «*Coordination Chemistry Reviews*» (2010), том 254, стр. 661-676; Ricci G. et al., «*Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications*» (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, стр. 39-81].

В частности, система CoCl_2/MAO способна обеспечивать получения линейного полибутадиена с высоким содержанием цис-1,4 звеньев (~97%) (Ricci G. et al., «*Coordination Chemistry Reviews*» (2010), том 254, стр. 661-676), в то время как комплексы CoCl_2 с моно- и бидентатными, алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими фосфинами в сочетании с метилалюмоксаном позволили получить полибутадиен с контролируемой микроструктурой, начиная от полибутадиена с очень высоким содержанием цис-1,4 (>97%) до высокосиндиотактического 1,2-полибутадиена, включая все промежуточные смешанные цис-1,4/1,2-композиции, просто варьируя тип фосфина, координированного с кобальтом [см. патенты IT 1349141, IT 1349142, IT 1349143, международные патентные заявки WO 2003/018649; патенты США US5879805, US4324939, US3966697, US4285833, US3498963, US3522332, US4182813, US5548045, US7009013; или статьи Shiono T. et al., in «*Macromolecular Chemistry and Physics*» (2002), том 203, стр. 1171-1177, «*Applied Catalysis A: General*» (2003), том 238, стр. 193-199, «*Macromolecular Chemistry and Physics*» (2003), том 204, стр. 2017-2022, «*Macromolecules*» (2009), том 42, стр. 7642-7643].

В частности, с использованием каталитических систем $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et, ^nPr , ^iPr , ^tBu , Cy) были получены полибутадиены с преимущественно 1,2-структурой (в диапазоне от 70% до 90%), с переменным содержанием в 1,2 звеньев в зависимости от типа комплекса и условий полимеризации [G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta «*Synthesis, structure, and butadiene polymerization behavior of alkylphosphine cobalt (II) complexes*» *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 226, 235-241; G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta, G. Zannoni, M. Canetti, F. Bertini «*Synthesis and X-Ray structure of $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$. A new highly active and stereospecific catalyst for 1,2 polymerization of conjugated dienes when used associated with MAO*» *Macromolecules* 2005, 38, 1064-1070; G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, A. Sommazzi, F. Masi «*Synthesis, structure and butadiene polymerization behavior of $\text{CoCl}_2(\text{PR}_x\text{Ph}_{3-x})_2$ ($\text{R} = \text{methyl, ethyl, propyl, allyl, isopropyl, cyclohexyl}$; $x=1,2$). Influence of the phosphorous ligand on polymerization stereoselectivity*» *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 1845-1854; G. Ricci, A. C.

Boccia, G. Leone, A. Forni. «Novel Allyl Cobalt Phosphine Complexes: Synthesis, Characterization, and Behavior in the Polymerization of Allene and 1,3-Dienes» *Catalysts* 2017, 7, 381].

Также было замечено, что тактичность полученных полибутадиенов сильно зависит от типа комплекса, т.е. от типа фосфина, связанного с атомом кобальта, и что индекс синдиотактичности, выраженный как содержание (т.е. процент) синдиотактических триад $[(rr)\%]$, определяемое посредством анализа спектров ^{13}C -ЯМР, увеличивается по мере увеличения стерических требований алкильной группы, связанной с атомом фосфора.

1,2-Полибутадиены, полученные с системами кобальта с менее стерически затрудненными фосфинами (например, PMePh_2 , PEtPh_2 , P^nPrPh_2 , где P = фосфор, Me = метил, Et = этил, Ph = фенил, ^nPr = н-пропил), имеют низкую кристалличность и содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ от 20% до 50%, в то время как полибутадиены, полученные с каталитическими системами с использованием фосфинов с более высокими стерическими затруднениями (например, P^iPrPh_2 , P^tBuPh_2 , PCyPh_2 , где P = фосфор, ^iPr = изопропил, Cy = циклогексил, ^tBu = трет-бутил, Ph = фенил), оказался кристаллическим, с температурой плавления (T_m) между 80°C и 140°C и с содержанием синдиотактических триад $[(rr)\%]$ между 60 % и 80% в зависимости от условий полимеризации.

Эти системы $\text{CoCl}_2(\text{RPh})_2\text{-MAO}$, где R = алкильная, циклоалкильная или фенильная группа, чрезвычайно активны также в полимеризации изопрена, обеспечивая получение особого полимера, имеющего полностью чередующуюся цис-1,4/3,4-структуру [G. Ricci, G. Leone, A. Boglia, A. C. Boccia, L. Zetta «Cis-1,4-alt-3,4 Polyisoprene: Synthesis and Characterization» *Macromolecules* 2009, 42, 9263-9267], а также в полимеризации пентадиена, обеспечивая получение полимера с синдиотактической 1,2-структурой [G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta, G. Zannoni, M. Canetti, F. Bertini «Synthesis and X-Ray structure of $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$. A new highly active and stereospecific catalyst for 1,2 polymerization of conjugated dienes when used associated with MAO» *Macromolecules* 2005, 38, 1064-1070; G. Ricci, T. Motta, A. Boglia, E. Alberti, L. Zetta, F. Bertini, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille. «Synthesis, characterization and crystalline structure of syndiotactic 1,2 polypentadiene: the trans polymer» *Macromolecules* 2005, 38, 8345-8352].

Влияние типа фосфина, связанного с атомом кобальта, на селективность полимеризации можно объяснить тем, что, как известно, стерические и электронные свойства фосфинов сильно зависят от типа заместителей у атома фосфора, как описано, например, в: Dierkes P. et al., «*Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*» (1999), стр. 1519-1530; van Leeuwen P. et al., «*Chemical Reviews*» (2000), том 100, стр. 2741-2769; Freixa Z. et al., «*Dalton Transactions*» (2003), стр. 1890-1901; Tolman C., «*Chemical Reviews*» (1977), том 77, стр. 313-348.

Теперь авторы настоящего изобретения обнаружили, что при приготовлении каталитической системы нет необходимости использовать предварительно образованные фосфиновые комплексы кобальта, но такие же результаты с точки зрения как активности, так и селективности можно получить, используя в качестве каталитического компонента (также называемого предкатализатор) продукта реакции между CoCl_2 и фосфином в CH_2Cl_2 в качестве растворителя. Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что эти каталитические системы, помимо высокой активности и селективности, также являются «живыми» (доказательства этой характеристики были также представлены Shiono T. et al., *Macromolecules* (2009), том 42, стр. 7642-7643), т.е. они обеспечивают получение живых полимеров, на что указывает чрезвычайно низкая молекулярная масса дисперсии (1,5-2,5).

Эта характеристика, связанная с различной селективностью, проявляемой при полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена (т.е. при получении кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена, полиизопрена с аморфной чередующейся цис-1,4/3,4-структурой, кристаллического синдиотактического 1,2-полипентадиена), обеспечила возможность синтеза стереоблок-сополимеров и терполимеров следующих типов:

- бутадиен/изопреновый стереоблок-сополимер, состоящий из кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиенового блока и полиизопренового блока с аморфной полностью чередующейся цис-1,4/3,4-структурой, соединенных друг с другом посредством единственной точки соединения;

- пентадиен/изопреновый стереоблок-сополимер, состоящий из кристаллического синдиотактического 1,2-полипентадиенового блока и полиизопренового блока с аморфной полностью чередующейся цис-1,4/3,4-структурой, соединенных друг с другом посредством единственной точки соединения;

- пентадиен/изопрен/бутадиеновый стереоблок-терполимер, состоящий из кристаллического синдиотактического 1,2-полипентадиенового блока, полиизопренового блока с аморфной полностью чередующейся цис-1,4/3,4-структурой и кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиенового блока, соединенных друг с другом с посредством единственной точки соединения;

- бутадиен/изопрен/бутадиеновый стереоблок-терполимер, состоящий из кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиенового блока, полиизопренового блока с аморфной полностью чередующейся цис-1,4/3,4-структурой и, кроме того, из кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена блока, соединенных друг с другом посредством единственной точки соединения.

Известны симметричные или асимметричные диблок- или триблок-полимеры на основе бутадиена, хотя они сильно отличаются от стереоблок-сополимеров и терполимеров настоящего изобретения с точки зрения состава и микроструктуры, а также

способа получения. Фактически, диблок- или триблок-полимеры, известные в данной области техники, в основном получают в результате реакций постмодификации (например, прививки) различных гомополимеров или путём анионной полимеризации с использованием алкилов лития в качестве реагентов, или путём эмульсионной полимеризации с использованием радикальных инициаторов.

Указанные диблок- или триблок-полимеры часто образуются путём соединения полибутадиеновых блоков с различной структурой, преимущественно 1,4-транс-структурой, поскольку она является преобладающей структурой при анионной или радикальной полимеризации бутадиена с блоками полиизопрена, стирола или стирол-бутадиена. В частности, следует отметить, что в полибутадиеновом блоке с 1,4-транс-структурой двойные связи располагаются внутри основной цепи, а в полибутадиеновом блоке с синдиотактической 1,2-структурой стереорегулярного полибутадиенового диблока настоящего изобретения двойные связи находятся вне основной цепи.

Дополнительную информацию, относящуюся к вышеупомянутым диблок- или триблок-полимерам, можно найти, например, в: Szwark M. et al., «Journal of the American Chemical Society» (1956), том 78, 2656; Hsieh H. L. et al., «Anionic polymerization: principles and practical applications» (1996), 1st Ed., Marcel Dekker, New York; Lovell P. A. et al., «Emulsion polymerization and emulsion polymers» (1997), Wiley New York; Xie H. et al., «Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry» (1985), том 22 (10), стр. 1333-1346; Wang Y. et al., «Journal of Applied Polymer Science» (2003), том 88, стр. 1049-1054.

Также известно, что, хотя анионная или радикальная полимеризация позволяет контролировать состав получаемых диблок- или триблок-полимеров, т.е. процентное содержание присутствующих сомономеров, они не способны адекватно контролировать тип стереорегулярности блоков. (например, в случае бутадиена, селективность 1,4-цис по отношению к 1,2 по отношению к 1,4-транс), в отличие от того, что происходит при стереоспецифической полимеризации.

Например, Zhang X. et al., в «Polymer» (2009), том 50, стр. 5427-5433, описывают синтез и характеристику триблок-полибутадиенов, содержащих кристаллизующийся блок полибутадиена с высоким содержанием 1,4-транс. Указанный синтез осуществляли посредством последовательной анионной полимеризации бутадиена в присутствии бариевой соли ди(этиленгликоль)этилового эфира/триизобутилалюминия/дилития (BaDEGEE/TIBA/DLi) в качестве инициатора. Полученные таким образом триблок-полибутадиены были проанализированы и показали следующий состав: высокий 1,4-транс-b-низкий 1,4-цис-b-высокий 1,4-транс (HTPB-b-LCPB-b-HTPB). Указанные триблок-полибутадиены состоят из эластичного блока с низким содержанием 1,4-цис-звеньев, химически связанного с блоками с высоким содержанием кристаллизующихся 1,4-транс-звеньев. Соотношение между блоками (HTPB:LCPB:HTPBs) было следующим: 25:50:25. Полученные триблок-полибутадиены HTPB-b-LCPB-b-HTPBs состояли из блока LCPB с

содержанием 1,4-транс, равным 52,5%, и блоков НТРВ с содержанием 1,4-транс от 55,9% до 85,8%. Эти значения ясно указывают на невысокую стереорегулярность блоков. Полученные триблок-полибутадиены показали температуру стеклования (T_g), равную примерно -92°C , и только при содержании 1,4-транс $>70\%$ температуру кристаллизации (T_c), равную примерно -66°C .

Аналогичным образом Zhang X. et al. в «Polymer Bulletin» (2010), том 65, стр. 201-213, описывают синтез и характеристику триблок-сополимеров, содержащих кристаллизующийся полибутадиеновый блок с высоким содержанием 1,4-транс.

С помощью последовательной анионной полимеризации 1,3-бутадиена (Bd) с изопреном (Ip) или стиролом (St) в присутствии бариевой соли ди(этиленгликоль)этилового эфира/триизобутилалюминия/дилития (BaDEGEE/TIBA/-DLi) в качестве инициатора синтезировали различные триблок-сополимеры, содержащие кристаллизующийся блок полибутадиена с высоким содержанием 1,4-транс. Результаты, полученные при анализе указанных триблок-сополимеров, показали, что сополимеры средний-3,4-полиизопрен-*b*-высокий-1,4-транс-полибутадиен-*b*-средний 3,4-полиизопрен и сополимеры полистирол-*b*-высокий-1,4-транс-полибутадиен-*b*-полистирол имели полибутадиеновый блок с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев (максимальное содержание равно 83%), полиизопреновые блоки со средним содержанием 3,4 звеньев (содержание от 22% до 27%) и средним содержанием 1,4 звеньев (цис + транс) от 72% до 80%, в то время как полистирольные блоки оказались атактическими. Указанные сополимеры имели температуру стеклования (T_g), равную примерно -80°C , и точку плавления (T_m), равную примерно 3°C .

Таким образом, из вышеизложенного очевидно, что различные исследования, проведенные с целью улучшения/регулирования стереорегулярности диблок- или триблок-полимеров на основе бутадиена, оказались неудовлетворительными.

В последние годы, опять же с целью улучшения/регулирования стереорегулярности диблок- или триблок-полимеров на основе бутадиена, было обращено внимание на применение координационных катализаторов на основе переходных металлов, то есть каталитических систем, используемых в стереоспецифической полимеризации сопряженных диенов.

В связи с этим, например, в Naga N. et al. «Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry» (2003), том 41 (7), стр. 939-946 и европейской патентной заявке EP1013683, указывают на использование каталитического комплекса $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ (где Cp = цикlopентадиенил, Ti = титан, Cl = хлор, MAO = метилалюмоксан) в качестве катализатора, чтобы синтезировать блок-сополимеры, содержащие полибутадиеновые блоки с 1,4-цис-структурой и полистирольные блоки с синдиотактической структурой. Однако и в этом случае были получены не блок-сополимеры, а скорее сополимеры,

имеющие случайные множественные последовательности, также из-за потери живого характера полимеризации.

Ban H. T. et al. в «Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry» (2005), том 43, стр. 1188-1195, с использованием каталитического комплекса $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{AlR}_3$ (где Cr = цикlopentadiенил, Ti = титан, Me = метил, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ = трис(пентафторфенил)боран, AlR_3 = триалкилалюминий) и Caprio M. et al. в «Macromolecules» (2002), том 35, стр. 9315-9322, с использованием аналогичного каталитического комплекса, т.е. $\text{CrTiCl}_3/\text{Ti}(\text{OR}_4)\text{MAO}$ (где Cr = цикlopentadiенил, Ti = титан, Cl = хлор, R = алкил, MAO = метилалюмоксан), получили при специфичных условиях полимеризации, мультиблок-сополимеры, содержащие полистирольные блоки с синдиотактической структурой и полибутадиеновые блоки с 1,4-цис-структурой.

Осуществляя реакцию в жестких условиях, в частности, при низких температурах полимеризации (-20°C для синдиотактического полистирольного блока и -40°C для 1,4-цис-полибутадиенового блока), чтобы сохранить живой характер полимеризации, Ban H. T. et al. получили с низкими выходами сополимер, содержащий синдиотактический полистирольный блок (содержание синдиотактических звеньев $>95\%$) и 1,4-цис-полибутадиеновый блок (содержание 1,4-цис-звеньев $\cong 70\%$), которые показали температуру плавления (T_m), равную 270°C , приписываемую блоку синдиотактического полистирола. Вместо этого Caprio M. et al., работая при температуре полимеризации от 25°C до 70°C , получили с низкими выходами мультиблок-сополимер, содержащий последовательности синдиотактического полистирола, аморфного полистирола и полибутадиена, преимущественно с 1,4-цис структурой. Однако при использовании вышеупомянутых каталитических комплексов контроль над составом конечного сополимера был неудовлетворительным, что требовало, среди прочего, фракционирования продукта, полученного в конце полимеризации, для извлечения представляющего интерес сополимера.

В патенте США US4255296 описана композиция, включающая в себя полибутадиеновый каучук, содержащий полимер, полученный блок-полимеризацией или прививочной полимеризацией 1,4-цис-полибутадиена с синдиотактическим 1,2-полибутадиеном, микроструктура которого включает содержание 1,4-цис-звеньев от 78% по массе до 93% по массе и содержание синдиотактических 1,2 звеньев от 6% по массе до 20% по массе, по меньшей мере, 40% по массе указанного синдиотактического 1,2-полибутадиена кристаллизуется и имеет короткое волокно формы со средним диаметром от 0,05 мкм до 1 мкм и средней длиной от 0,8 мкм до 10 мкм. Поскольку соединение блоков осуществлялось не синтезом, а реакцией постмодификации (т.е. прививочной полимеризацией) на 1,4-цис-полибутадиене и на 1,2-полибутадиене, полученный полимер, вероятно, имеет множественные точки связывания: следовательно, указанный полимер полностью отличается от сополимеров и терполимеров настоящего

изобретения, полученных посредством стереоспецифичной полимеризации, и в которых различные полимерные блоки, т.е. полиизопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиеновые и полипентадиеновые блоки с синдиотактической 1,2-структурой соединены друг с другом с помощью единственной точки соединения и не являются взаимопроникающими.

В патенте США US3817968 описан способ получения эквибинарного 1,4-цис/1,2-полибутадиена, включающий в себя полимеризацию бутадиена при температуре от -80°C до 100°C в инертной атмосфере, в неводной среде, в присутствии катализатора, полученного реакцией триалкилалюминия и трихлорида диалкоксимolibдена. Полученный таким образом полибутадиен имеет полибутадиеновые блоки со 1,4-цис структурой и полибутадиеновые блоки со 1,2-структурой, распределенные случайным образом вдоль цепи полимера, а это означает, что отсутствуют как полибутадиеновые блоки с аморфной 1,4-цис-структурой, так и полибутадиеновые блоки с кристаллической 1,2-структурой. Следовательно, и в этом случае указанные полимеры полностью отличаются от стереоблок-сополимеров и терполимеров настоящего изобретения, полученных путём стереоспецифичной полимеризации, и в которых различные полимерные блоки, т.е. полиизопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4 структурой и полибутадиеновые и полипентадиеновые блоки с синдиотактической 1,2-структурой, соединены друг с другом посредством единственной точки соединения и не являются взаимопроникающими.

В последнее время в научной и патентной литературе были опубликованы значительно более интересные результаты. Например:

В Международных патентных заявках WO2015/068095 A1 и WO2015/068094 A1 описан синтез стереорегулярных диблок-полибутадиенов, в которых два полибутадиеновых блока, соединенных посредством единственной точки соединения, имеют различный тип стереорегулярности. Блок, имеющий структуру с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев ($\geq 97\%$), является аморфным, с температурой стеклования, равной примерно -110°C ; второй блок с синдиотактической 1,2-структурой является кристаллическим, с переменной температурой плавления в пределах $80-140^{\circ}\text{C}$ в зависимости от степени синдиотактичности 1,2-звена. Бутадиен сначала полимеризуют с использованием каталитической системы, полученной путём объединения комплекса кобальта с лигандом L1 (CoCl_2L_1) с метилалюмоксаном, с получением полибутадиена с аморфной цис-1,4-структурой. Затем, после заданного времени полимеризации, добавляется второй лиганд L2, который замещает лиганд L1 в активном центре, определяя резкое изменение каталитической селективности, от 1,4-цис до синдиотактического 1,2. Поэтому образуется второй кристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиеновый блок. Следовательно, в этом процессе используется возможность резкого изменения стереоселективности каталитического центра в процессе

полимеризации при полимеризации мономера одного типа (один мономер, разная каталитическая система).

Таким образом, описанный выше уровень техники полностью отличается от объекта настоящего изобретения, в котором различная селективность, проявляемая одной и той же каталитической системой, используется для соединения различных мономеров, т.е. одна каталитическая система используется для полимеризации разных мономеров.

В дополнение к тому, что описано в двух Международных патентных заявках, упомянутых выше, недавно в литературе появилось несколько довольно похожих работ:

i) Controlling external diphenylcyclohexylphosphine feeding to achieve cis-1,4-syn-1,2 sequence controlled polybutadienes via cobalt catalyzed 1,3-butadiene polymerization (Контроль внешней подачи дифенилциклогексилфосфина для получения полибутадиенов с контролируемой последовательностью цис-1,4-син-1,2 посредством полимеризации 1,3-бутадиена, катализируемой кобальтом), авторов Dirong Gong, Weilun Ying, Junyi Zhao, Wenxin Li, Yuechao Xu, Yunjie Luo, Xuequan Zhang, Carmine Capacchione, Alfonso Grassi, *Journal of Catalysis* 377 (2019) 367–377: в этой работе описывается синтез цис-1,4/1,2 полибутадиеновых блоков путём добавления дифенилциклогексилфосфина к каталитической системе на основе кобальта;

ii) Synthesis of stereoblock polybutadiene possessing cis-1,4 and syndiotactic-1, 2 segments by imino-pyridine cobalt complex-based catalyst through one-pot polymerization process (Синтез стереоблок-полибутадиена, содержащего цис-1,4- и синдиотактические-1,2-сегменты, с помощью катализатора на основе иминопиридинового комплекса кобальта посредством однореакторного процесса полимеризации) авторов Bo Dong, Heng Liu, Chuang Peng, Wenpeng Zhao, Wenjie Zheng, Chunyu Zhang, Jifu Bi, Yanming Hu, Xuequan Zhang, *European Polymer Journal* 108 (2018) 116–123: в этой работе описывается синтез стереоблок-полибутадиенов, содержащих цис-1,4- и 1,2-полимерные сегменты, путём добавления трифенилфосфина к каталитической системе на основе кобальта.

Как можно заметить, почти все работы, представленные в литературе, касаются получения блок-полимеров путём полимеризации одного мономера (бутадиена или изопрена), используя возможность радикального изменения селективности катализатора в процессе полимеризации, в то время как в случае настоящего изобретения катализатор остается неизменным в течение всего процесса полимеризации, и используется его способность обеспечивать получение полимеров с различной структурой и, следовательно, свойствами из разных мономеров.

В заявке на патент США US2020/0109229 A1 описано получение бутадиен-изопреновых блок-сополимеров с помощью катализа железом, в частности, с использованием каталитических систем, полученных путём объединения фенантролиновых или бипиридиновых комплексов Fe(II) с метилалюмоксаном.

Полибутадиеновый блок блок-сополимера состоит из кристаллического полибутадиена с преимущественно синдиотактической 1,2-структурой с содержанием 1,2-звеньев около 70-80%, остальные звенья имеют цис-1,4-структуру, что представляет собой «жесткий» полимерный блок. Блок аморфного полиизопрена состоит из полиизопрена с преимущественно атактической 3,4-структурой и содержанием 3,4-звеньев около 70%, остальные звенья имеют цис-1,4-структуру, что представляет собой «мягкий» полимерный блок. Как указывалось выше, поскольку полибутадиен и полиизопрен относятся к полимерам, наиболее широко применяемым в промышленности, в частности для производства шин, изучение новых гомо- и сополимеров бутадиена и изопрена, а также пентадиена в настоящее время представляет большой интерес.

В настоящее время пентадиен не является промышленно используемым мономером из-за его высокой стоимости и того факта, что его трудно найти на рынке; однако в контексте изменяющейся ситуации, как это имеет место в настоящее время, сополимеры, содержащие пентадиен, могут быть очень интересны с промышленной точки зрения для использования в шинной отрасли, учитывая высокое содержание в них пентадиеновых 1,2-звеньев.

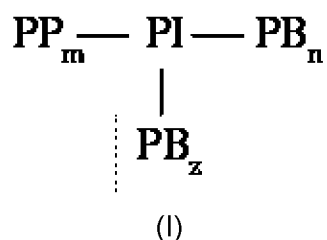
Поэтому было бы желательно получить стереоблок-сополимеры изопрена, способные удовлетворять вышеуказанным требованиям.

Кроме того, было бы желательно иметь способ получения вышеупомянутых сополимеров, который легко осуществим и позволяет получить высокий выход продукта.

Следовательно, основной задачей настоящего изобретения является создание стереоблок-сополимеров изопрена, представляющих промышленный интерес.

Другой задачей настоящего изобретения является разработка способа получения стереоблок-сополимеров изопрена, позволяющего получать высокие выходы за счет использования одной каталитической системы, т.е. без необходимости модификации каталитической системы на различных этапах полимеризации.

Эти и другие задачи настоящего изобретения достигаются с помощью стереоблок-сополимеров изопрена общей формулы (I)



где:

PI представляет собой 1,4-цис/3,4 полиизопреновый блок с чередующейся структурой;

PB – полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой, в котором содержание 1,2-звеньев составляет $\geq 80\%$;

PP – полипентадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой, в котором содержание 1,2-звеньев составляет $\geq 90\%$;

m, n и z могут быть равны 1 или равны 0 в соответствии со следующими условиями:

m и n могут быть одновременно или альтернативно равны 1;

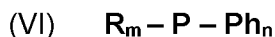
если m равно 1, то z равно 0;

если n равно 1, z может быть равно 1 или равно 0.

Таким образом, получают ряд изопреновых сополимеров, способных удовлетворить желаемым требованиям.

Еще одной задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сополимера, как определено выше, включающего в себя следующие этапы:

а) проведение полной стереоспецифичной полимеризации первого мономера, выбранного из изопрена, пентадиена и бутадиена, в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта, фосфина общей формулы (VI)

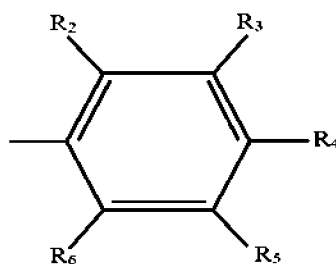


где m = 0, 1, 2 и n = 1, 2, 3 и где;

- P представляет собой трехвалентный фосфор;

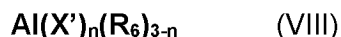
- R выбран из группы, состоящей из линейного или разветвленного C₁-C₂₀ алкила; C₃-C₃₀ циклоалкила; предпочтительно линейного или разветвленного C₁-C₁₅ алкила; C₄-C₁₅ циклоалкила, более предпочтительно изопропила, трет-бутила, цикlopентила, циклогексила;

- Ph представляет собой фенильную группу формулы (VII)



VII

где R₂, R₃, R₄ и R₅ независимо выбраны из группы, состоящей из H, C₁-C₆ алкила; и сокатализатор выбран из соединений алюминия общей формулы (VIII)

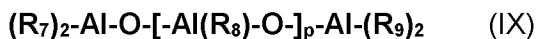


где n = 0, 1, 2 и где

- X' представляет собой атом галогена, выбранный из группы, состоящей из хлора, брома, йода, фтора:

- R₆ выбран из группы, состоящей из линейного или разветвленного C₁-C₂₀ алкила, циклоалкила, арила, всех необязательно замещенных одним или несколькими атомами кремния или германия;

или общей формулы (IX)



где p представляет собой целое число от 0 до 1000 и где

- R_7 , R_8 и R_9 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, хлора, брома, йода, фтора, линейного или разветвленного C_1 - C_{20} алкила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия, циклоалкила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия, арила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия;

так, чтобы получить первый стереоблок, состоящий из звеньев указанного первого мономера;

b) в присутствии указанного первого стереоблока проведение полной стереоспецифичной полимеризации второго мономера, отличного от указанного первого мономера, выбранного из изопрена, пентадиена и бутадиена, при условии, что, если указанный первый мономер состоит из бутадиена или пентадиена, то указанный второй мономер состоит из изопрена, так, чтобы получить второй стереоблок, состоящий исключительно из звеньев указанного второго мономера, в котором указанный второй стереоблок соединен с указанным первым стереоблоком в единственной точке соединения;

c) в присутствии указанных первого и второго стереоблоков, в которых указанный второй стереоблок состоит из изопрена, необязательно проведение полной стереоспецифичной полимеризации третьего мономера, выбранного из пентадиена и бутадиена, с получением третьего стереоблока, состоящего исключительно из звеньев указанного третьего мономера, при этом указанный третий стереоблок соединен с указанным вторым стереоблоком в единственной точке соединения; за исключением пентадиена в качестве третьего стереоблока, когда указанный первый стереоблок состоит из пентадиеновых звеньев;

где на указанных этапах b) и c) указанную полимеризацию проводят в присутствии той же самой каталитической системы, что и на указанном этапе a).

Таким образом, создают способ получения сополимеров изопрена, в котором катализатор остается неизменным в течение всего процесса полимеризации, обеспечивая высокие выходы продукта.

Стереоблок-сополимеры настоящего изобретения получают при помощи процесса специфичной каталитической полимеризации, который, имея живую природу и характеризуясь высокой стереоселективностью, позволяет получать стереоблок-полимерные материалы на основе диена (бутадиен, изопрен и пентадиен), в которых различные блоки, соединенные друг с другом посредством единственной точки соединения, могут иметь различную структуру – т.е. чередующуюся цис-1,4/3,4-структуру в случае изопрена, синдиотактическую 1,2-структуру в случае бутадиена и пентадиена – и

морфологию, т.е. аморфную в случае изопрена и кристаллическую в случае бутадиена и пентадиена. Составом и длиной различных блоков можно надлежащим образом управлять, выбирая соотношение подачи мономера, в то время как микроструктуру (степень синдиотактичности) и термические свойства (температура плавления и кристаллизации) кристаллических блоков со 1,2-структурой можно регулировать путём соответствующего выбора типа ароматического фосфина.

Таким образом, по причинам, перечисленным ниже, вышеупомянутые сополимеры могут представлять собой настоящий поворотный момент в области эластомеров с новаторскими характеристиками как в отношении катализа, так и в отношении стереоблочных полимерных материалов:

– стереоблок-сополимеры настоящего изобретения демонстрируют значение модуля упругости (G'), значительно более высокое, чем, например, у цис-1,4-полиизопрена (природного или синтетического), в основном за счет жесткости, придаваемой присутствием кристаллических блоков с синдиотактической 1,2-структурой на основе бутадиена и пентадиена. Наличие аморфных блоков, связанных с кристаллическими блоками, и различных типов мономерных звеньев в полимерной цепи (с цис-структурой с двойными связями в цепи, а также с 1,2- и 3,4-структурой с боковыми двойными связями) приводит к увеличению эластичности полимера и означает, что эти новые эластомеры могут быть использованы для многих применений, таких как приготовление компаундов для шин с улучшенным балансом между сопротивлением качению и сцеплением с мокрой дорогой;

– компаундов, обычно используемые в шинной промышленности, должны быть сшиты для проявления их эластомерных свойств; однако, несмотря на то, что сшивание позволяет получить характеристики, которые остаются неизменными во времени, оно не позволяет перерабатывать продукт по окончании срока службы, как в случае с шиной. Соплимеры настоящего изобретения обладают свойствами термопластичного эластомера, т.е. имеют поведение вязкоупругой жидкости при температурах обработки и формования, и эластомерные свойства при применении, не требуя прохождения процесса сшивания. Эта характеристика чрезвычайно выгодна в случае производства шин, допускающих переработку по окончании срока службы, а также в случае многих других применений, таких как подошвы для обуви, для которых требуются несшитые эластомеры, со значительными преимуществами в отношении экологической устойчивости;

– кристаллические блоки с синдиотактической 1,2-структурой, химически связанные с аморфным блоком с эластомерными характеристиками, имеют поведение, сходное с поведением наполнителей (например, кремнезема), используемых при получении компаундов, и, таким образом, позволяют заметно снизить их обычно используемые количества, что приводит к снижению затрат;

– наличие аморфного блока с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой на основе изопрена позволяет улучшить смешиваемость и совместимость с натуральным каучуком, являющимся одним из или основным компонентом в производстве шин для промышленных транспортных средств.

Стереоблок-сополимеры настоящего изобретения можно успешно применять для получения компаундов для шин, в частности, в рецептурах компаундов для протекторов шин, также с высоким содержанием натурального каучука (НК), обладающих улучшенным балансом между сопротивлением качению и сцеплением с мокрой дорогой. Это возможно, учитывая совместимость сополимеров настоящего изобретения с натуральным каучуком НК, благодаря наличию аморфного полиизопренового блока с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой.

На самом деле известно, что строгие условия применения, связанные с использованием шин, требуют, чтобы эластомерные композиции, предназначенные для этого сектора, обладали хорошим балансом между механическими и динамико-механическими свойствами и поведением на дороге. В целом сложно получить оптимальный баланс всех требуемых свойств, в частности сложно получить оптимальный баланс между сопротивлением качению, сцеплением с мокрой дорогой и механическими и динамико-механическими свойствами: на самом деле эти свойства часто контрастны друг с другом.

Общий уровень техники в этом секторе показывает, что для улучшения характеристик шин, таких как сопротивление качению, сцепление с мокрой дорогой, механические и динамические свойства, усилия в основном были сосредоточены в трех направлениях:

- оптимизация молекулярных структур аморфных полимеров (например, Р-БСК);
- разработка новых армирующих наполнителей, например, кремнезема;
- разработка методов функционализации эластомерных полимеров и армирующих наполнителей.

Использование стереоблок-сополимеров, содержащих два или более блоков настоящего изобретения, в которых кристаллический блок действует как наполнитель, жесткое армирование и точка сшивки, а аморфный блок ведет себя эластично, позволяет дополнительно улучшить вышеуказанные свойства. Поэтому описанные здесь сополимеры в соответствующих условиях и композициях проявляют свойства, очень похожие на свойства эластичной решетки, заполненной армирующим наполнителем.

Сополимеры настоящего изобретения обладают значительным преимуществом, заключающимся в том, что они обладают химической связью между аморфными и кристаллическими блоками, наличие которой сильно влияет на морфологию сополимера и на механические и динамико-механические свойства сшитой эластомерной композиции. Кроме того, важно отметить, что наличие химической связи между блоками позволяет с

самого начала получить жесткую фазу, выполняющую роль армирующего наполнителя, связанного с эластомерной фазой, без необходимости проведения функционализации сополимера или с обеспечением совместимости несмешивающихся фаз, как это происходит в случае эластомерных композиций, содержащих различные эластомерные полимеры, например, механические соединения 1,4-цис-полибутадиена и натурального каучука (НК).

Кроме того, они обладают как эластичными свойствами эластомерных полимеров, так и армирующими свойствами армирующих наполнителей, которые являются двумя основными характеристиками, требуемыми от эластомерных композиций, которые могут быть использованы, в частности, в шинном секторе. Блок-сополимеры, используемые в настоящее время в основном в производстве шин, это, например, СБС (стирол-бутадиен-стирол) и СИС (стирол-изопрен-стирол), где блок с большей жесткостью (жесткий блок) состоит из аморфного полистирола, температура стеклования которого, выше которой твердый блок окончательно теряет свои характеристики жесткости, не может превышать 100°C. Более того, в указанных выше блок-сополимерах (СБС и СИС) блок с наименьшей жесткостью (мягкий блок) не обладает высокой стереорегулярностью и, следовательно, возможность кристаллизации отсутствует. Это значительно снижает динамико-механические свойства эластомерной композиции, в частности усталостную прочность.

Сополимеры настоящего изобретения, имеющие температуру плавления, которую можно регулировать в диапазоне 60-140°C, в зависимости от типа используемого катализатора, позволяют получать сшиваемые эластомерные композиции, но не обязательно. Таким образом, эти сополимеры можно выгодно использовать в производстве шин, в частности протекторов шин, с улучшенным балансом между сопротивлением качению, сцеплением с мокрой дорогой и механическими и динамико-механическими свойствами. В частности, улучшены значения модуля упругости при 100% удлинения (Модуль 100%) и 200% удлинения (Модуль 200%), а также улучшены динамико-механические свойства (по значениям тангенса дельта при 0°C при 0,1% деформации и/или тангенса дельта при 60°C при 5% деформации). Кроме того, эти сшиваемые эластомерные композиции, т.е. сополимеры настоящего изобретения, демонстрируют хорошие значения максимального крутящего момента (MH).

Сополимеры настоящего изобретения, связанные с каталитическим процессом, разработанным для их получения, позволяют получать соединения для применения в различных областях, таких как шины, подошвы и технические изделия, с улучшенными свойствами по сравнению с доступными в настоящее время.

В частности, с новыми компаундами можно разработать шины, которые можно использовать как летом, так и зимой, но с оптимальными характеристиками для обоих этих применений. Сегодня всепогодные шины обладают характеристиками,

представляющими собой компромисс между зимними и летними шинами, и, следовательно, менее эффективными для обоих этих сезонов.

Стереоблок-полимеры, характеризующиеся несшитыми соединениями, могут сделать продукты, полученные с помощью этой технологии, более легкими для вторичной переработки и более экологически безопасными.

Кроме того, учитывая, что они основаны на очень новой технологии и что составляющие блоки (мягкий аморфный блок и твердый кристаллический блок) можно модулировать по желанию в отношении молекулярной массы и длины, типа и степени стереорегулярности, а также термических свойств (плавление, температуры кристаллизации и стеклования), потенциальное применение этих новых полимеров выходит за рамки шин и включает в себя широкий спектр коммерческих сегментов, как в области термопластов, так и в области эластомеров.

Сополимеры настоящего изобретения могут применяться при изготовлении соэкструзионных упаковочных пленок на основе полиэтиленовых соединений для значительного улучшения их эластомерных свойств.

Эти новые диеновые стереоблок-полимеры могут конкурировать в определенных секторах Р-БСК, СБС и СИС, уменьшая объёмы рынка для этих семейств полимеров в результате очевидных улучшений в применении.

Таким образом, настоящее изобретение относится к стереоблок-сополимерам и терполимерам, состоящим из:

i) полиизопренового блока с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\geq 80\%$), имеющим следующую формулу:



где:

- PI соответствует полиизопреновому блоку с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой;

- PB соответствует полибутадиевому блоку с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\geq 80\%$); практически не содержит 1,4-транс-звеньев.

ii) полиизопренового блока с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полипентадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\sim 99\%$), имеющим следующую формулу:



где:

- PI соответствует полиизопреновому блоку с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой;

- PP соответствует полипентадиеновому блоку с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\sim 99\%$); практически не содержит 1,4-транс-звеньев.

iii) полипентадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев ~99%), полиизопренового блока с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание в 1,2-звеньев $\geq 80\%$), имеющим следующую формулу:



где:

- PI соответствует полиизопреновому блоку с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой;

- PP соответствует полипентадиеновому блоку с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев ~99%);

- PB соответствует полибутадиеновому блоку с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\geq 80\%$), практически не содержит 1,4-транс-звеньев.

iv) полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\geq 80\%$), полиизопренового блока с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой, а также полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой (содержание в 1,2-звеньев $\geq 80\%$), имеющим следующую формулу:



где:

- PI соответствует полиизопреновому блоку с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой;

- PB соответствует полибутадиеновым блокам с синдиотактической 1,2-структурой (содержание 1,2-звеньев $\geq 80\%$), практически не содержит 1,4-транс-звеньев.

В настоящем описании под термином «сополимер» подразумевается полимер, полученный из более чем одного типа мономера. Сополимеры, полученные в результате сополимеризации двух разных мономеров, могут быть определены как биполимеры, сополимеры, полученные в результате сополимеризации трех разных мономеров, могут быть определены как терполимеры и т.д. Эти определения взяты из РАС, 1996, 68, 2287 (Глоссарий основных терминов в науке о полимерах (Рекомендации ИЮПАК 1996 г.), стр. 2300).

В соответствии с настоящим изобретением термины «стереоблок-сополимер бутадиена/изопрена, стереоблок-сополимер пентадиена/изопрена, стереоблок-терполимер пентадиена/изопрена/бутадиена и стереоблок-терполимер бутадиена/изопрена/бутадиена» означают:

- сополимеры бутадиена/изопрена, в которых присутствуют только полиизопреновые и полибутадиеновые блоки, имеющие разную структуру, соответственно с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и с синдиотактической 1,2-структурой, соединенные друг с другом через единственную точку соединения и не являющиеся взаимопроникающими;

- сополимеры пентадиена/изопрена, в которых присутствуют только два полиизопреновых и полипентадиеновых блока, имеющих различную структуру, соответственно с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и с синдиотактической 1,2-структурой, соединенных друг с другом через единственную точку соединения и не являющихся взаимопроникающими;

- терполимеры пентадиена/изопрена/бутадиена, в которых присутствуют только три полипентадиеновых, полиизопреновых и полибутадиеновых блока, имеющих различную структуру, соответственно с синдиотактической 1,2-структурой, с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и с синдиотактической 1,2-структурой, соединенных друг с другом через единственную точку соединения и не являющихся взаимопроникающими;

- терполимеры бутадиена/изопрена/бутадиена, в которых присутствуют только три полибутадиеновых, полиизопреновых и полибутадиеновых блока, имеющих различную структуру, соответственно с синдиотактической 1,2-структурой, с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и с синдиотактической 1,2-структурой, соединенных друг с другом через единственную точку соединения и не являющихся взаимопроникающими.

В соответствии с настоящим изобретением термин «практически не содержит 1,4-транс-звеньев» означает, что, когда они присутствуют, указанные 1,4-транс-звенья присутствуют в количествах менее 3 молярных %, предпочтительно менее 1 молярного % по отношению к общему молярному количеству мономерных звеньев в стереоблок-сополимерах и терполимерах.

Для целей настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения, если не указано иное, то определения числовых диапазонов всегда включают крайние значения.

Для целей настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения термин «содержащий» также включает в себя термины «который в основном состоит из» или «который состоит из».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения стереоблок-сополимер изопрена/бутадиена имеет следующие характеристики:

- при инфракрасном (ИК-Фурье) анализе полосы, характерные для 1,4-цис- и 3,4-звеньев изопреновых звеньев с центрами $840/1375\text{ см}^{-1}$ и 890 см^{-1} соответственно, и 1,2-звеньев бутадиена с центром 911 см^{-1} .

Инфракрасный (ИК-Фурье) анализ и ^{13}C -ЯМР анализ проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/бутадиена:

- изопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -18°C до -30°C , предпочтительно от -10°C до -30°C ;

- бутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -24°C , предпочтительно от -14°C до -24°C , температуру плавления (T_m) от 70°C до 140°C , предпочтительно от 95°C до 140°C , и температуру кристаллизации (T_c) от 55°C до 130°C , предпочтительно от 60°C до 130°C .

Следует отметить, что широкий диапазон изменения температуры плавления (T_m) и температуры кристаллизации (T_c) блока с 1,2-структурой можно объяснить разным содержанием синдиотактических триад $[(rr) \%]$, которое зависит от типа используемого в полимеризации монодентатного ароматического фосфина, т.е. степень стереорегулярности, а именно содержание синдиотактических триад $[(rr) \%]$, увеличивается по мере увеличения стерических затруднений используемого ароматического фосфина.

Указанную температуру стеклования (T_g), указанную температуру плавления (T_m) и указанную температуру кристаллизации (T_c) определяли с помощью термического анализа ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-сополимер изопрена/бутадиена может иметь индекс полидисперсии (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_w = средневесовая молекулярная масса; M_n = среднечисловая молекулярная масса) в пределах от 1,5 до 2,3.

Указанный индекс полидисперсности (PDI) определяли с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии), которую проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

Следует отметить, что наличие узкого и мономодального пика, т.е. индекса полидисперсности (PDI) между 1,9 и 2,2, свидетельствует о наличии гомогенных полимерных частиц, в то же время, исключая присутствие двух разных гомополимеров (т.е. гомополимеры изопрена с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой и бутадиена с синдиотактической 1,2-структурой), которые разделены и не соединены друг с другом.

Следует также отметить, что выделенные фракции (т.е. экстракт, растворимый в эфире, и остаток, нерастворимый в эфире), полученные в результате непрерывной экстракции стереоблок-сополимера изопрена/бутадиена настоящего изобретения диэтиловым эфиром при температуре кипения в течение 4 часов, всегда имеют состав/структуру полностью аналогичные «зарождающемуся» исходному полимеру.

Стереоблок-сополимер изопрена/бутадиена настоящего изобретения, подвергнутый атомно-силовой микроскопии (АСМ), имеет два четко различающихся домена, относящиеся к изопреновому блоку с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и к

бутадиеновому блоку с синдиотактической 1,2-структурой и, в частности, гомогенное распределение указанных доменов.

Указанную атомно-силовую микроскопию (АСМ) проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/бутадиена полиизопреновый блок с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой (молярное соотношение цис-1,4/3,4 равно 50/50) аморфен, при комнатной температуре в условиях покоя, т.е. когда не подвергается стрессу.

Следует отметить, что в указанном сополимере изопрена/бутадиена в изопреновом блоке с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой 1,4-транс- и 1,2-звенья практически не встречаются.

В стереоблок-сополимере изопрена/бутадиена настоящего изобретения полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь различную степень кристалличности в зависимости от содержания синдиотактических триад $[(rr) \text{ \%}]$, а именно от типа монодентатного ароматического фосфина: в частности, степень кристалличности увеличивается с увеличением содержания синдиотактических триад $[(rr) \text{ \%}]$. Предпочтительно указанное содержание синдиотактических триад $[(rr) \text{ \%}]$ может быть больше или равно 15%, предпочтительно от 60% до 90%.

Следует отметить, что в стереоблок-сополимере изопрена/бутадиена настоящего изобретения также в случае, когда полибутадиеновый блок со 1,2-структурой характеризуется низким содержанием синдиотактических триад $[(rr) \text{ \%}]$ (т.е. содержание между 15% и 20%) и, следовательно, имеет низкую кристалличность, содержание 1,2-звеньев всегда остается больше или равным 80%.

Содержание синдиотактических триад $[(rr) \text{ \%}]$ определяли с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопического анализа (см. Фиг. 3), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/бутадиена молярное соотношение между изопреновыми и бутадиеновыми звеньями может составлять от 10:90 до 90:10, предпочтительно от 20:80 до 80:20. Процентное содержание изопреновых и бутадиеновых звеньев определяли методом ^1H ЯМР анализа полученных сополимеров (см. фиг. 4).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-сополимер изопрена/бутадиена может иметь средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 г/моль до 800000 г/моль, предпочтительно от 120000 г/моль до 400000 г/моль.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения стереоблок-сополимер изопрена/пентадиена имеет следующие характеристики:

- при инфракрасном (ИК-Фурье) анализе полосы, характерные для 1,4-цис- и 3,4-звеньев изопреновых звеньев с центрами $840/1375\text{ см}^{-1}$ и 890 см^{-1} соответственно, и 1,2-звеньев пентадиена с центром 963 см^{-1} ;

Инфракрасный (ИК-Фурье) анализ и ^{13}C -ЯМР анализ проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена:

- изопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) ниже или равную от -10°C до -30°C , предпочтительно от -18°C до -30°C ;

- пентадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -24°C , предпочтительно от -14°C до -24°C , температуру плавления (T_m) от 80°C до 160°C , предпочтительно от 95°C до 160°C , и температуру кристаллизации (T_c) выше или равную 65°C , предпочтительно от 60°C до 135°C .

Следует отметить, что широкий диапазон изменения температуры плавления (T_m) и температуры кристаллизации (T_c) блока со 1,2-структурой можно объяснить разным содержанием синдиотактических триад $[(rr)\%]$, которое зависит от типа монодентатного ароматического фосфина, используемого в полимеризации, [т.е. степень стереорегулярности, а именно содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ увеличивается по мере увеличения стерических затруднений используемого ароматического фосфина].

Указанную температуру стеклования (T_g), указанную температуру плавления (T_m) и указанную температуру кристаллизации (T_c) определяли с помощью термического анализа ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-сополимер изопрена/пентадиена может иметь индекс полидисперсии (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_w = средневесовая молекулярная масса; M_n = среднечисловая молекулярная масса) в пределах от 1,5 до 2,3.

Указанный индекс полидисперсности (PDI) определяли с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии), которую проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

Следует отметить, что наличие узкого и мономодального пика, т.е. индекса полидисперсности (PDI) между 1,5 и 2,3, свидетельствует о наличии гомогенных полимерных частиц, в то же время, исключая присутствие двух разных гомополимеров (гомополимеры изопрена с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой и пентадиена с синдиотактической 1,2-структурой), которые разделены и не соединены друг с другом.

Следует также отметить, что выделенные фракции (т.е. экстракт, растворимый в эфире, и остаток, нерастворимый в эфире), полученные при непрерывной экстракции стереоблок-сополимера изопрена/пентадиена настоящего изобретения диэтиловым эфиром при температуре кипения в течение 4 часов, всегда имеют состав/структуру полностью аналогичные «зарождающемуся» исходному полимеру.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена полиизопреновый блок с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой (молярное соотношение цис-1,4/3,4 эквивалентно 50/50) является аморфным при комнатной температуре в условиях покоя (т.е. когда не подвергается стрессу).

Следует отметить, что в указанном стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена в изопреновом блоке с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой 1,4-транс- и 1,2-звенья практически не встречаются.

В стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена настоящего изобретения полипентадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь различную степень кристалличности в зависимости от содержания синдиотактических триад [(rr) %], а именно типа используемого монодентатного ароматического фосфина: в частности, степень кристалличности возрастает с увеличением содержания синдиотактических триад [(rr) %]. Предпочтительно указанное содержание синдиотактических триад [(rr) %] может быть больше или равно 15%, предпочтительно от 60% до 90%.

Следует отметить, что в стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена настоящего изобретения также в случае, когда полипентадиеновый блок со 1,2-структурой характеризуется низким содержанием синдиотактических триад [(rr) %] (т.е. содержание между 15% и 20%) и, следовательно, имеет низкую кристалличность, содержание звеньев 1,2 всегда остается равным 99%.

Содержание синдиотактических триад [(rr) %] определяли с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопического анализа (см. Фиг. 5), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-сополимере изопрена/пентадиена молярное соотношение между изопреновыми звеньями и пентадиеновыми звеньями может составлять от 10:90 до 90:10, предпочтительно от 20:80 до 80:20. Процентное содержание изопреновых и пентадиеновых звеньев определяли с помощью ^1H ЯМР анализа

полученных сополимеров (см. Фиг. 6), следуя указаниям, приведенным в литературе, и учитывая, что изопреновый блок имеет практически эквимольную (50:50) цис-1,4/3,4 структуру [Sato, H., et al., в «Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition» (1979), том 17, номер 11, стр. 3551-3558 для полиизопрена, из а) Beebe, D. H.; Gordon, C. E.; Thudium, R. N.; Throckmorton, M. C.; Hanlon, T. L. *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* 1978, 16, 2285; b) Ciampelli, F.; Lachi, M. P.; Tacchi Venturi, M.; Porri, L. *Eur. Polym. J.* 1967, 3, 353 and G. Ricci, T. Motta, A. Boglia, E. Alberti, L. Zetta, F. Bertini, P. Arosio, A. Famulari, S. V. Meille «Synthesis, characterization and crystalline structure of syndiotactic 1,2 polypentadiene: the trans polymer.» *Macromolecules* 2005, 38, 8345-8352 для полипентадиена].

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-сополимер изопрена/пентадиена может иметь средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 г/моль до 600000 г/моль, предпочтительно от 150000 г/моль до 400000 г/моль.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения стереоблок-терполимер пентадиена/изопрена/бутадиена имеет следующие характеристики:

- при инфракрасном (ИК-Фурье) анализе полосы, характерные для 1,4-цис- и 3,4-звеньев изопреновых звеньев, с центрами $840/1375\text{ см}^{-1}$ и 890 см^{-1} соответственно 1,2-звеньев бутадиена с центром 911 см^{-1} , и транс-1,2-звеньев пентадиена с центром 963 см^{-1} .

Инфракрасный (ИК-Фурье) анализ и ^{13}C -ЯМР анализ проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена:

- пентадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь температуру плавления (T_m) от 80°C до 160°C , предпочтительно от 95°C до 160°C , и температуру кристаллизации (T_c) от 65°C до 135°C , предпочтительно от 60°C до 135°C .

- изопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -30°C , предпочтительно от -30°C до -10°C ;

- бутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -24°C , предпочтительно от -14°C до -24°C , температуру плавления (T_m) от 70°C до 140°C , предпочтительно от 95°C до 140°C , и температуру кристаллизации (T_c) от 55°C до 130°C , предпочтительно от 60°C до 130°C .

Следует отметить, что широкий диапазон изменения температуры плавления (T_m) и температуры кристаллизации (T_c) блоков со 1,2-структурой можно объяснить разным содержанием синдиотактических триад [(rr) %], которое зависит от типа монодентатного ароматического фосфина, используемого в полимеризации, [т.е. степень

стереорегулярности, а именно содержание синдиотактических триад $[(rr) \%]$ увеличивается по мере увеличения стерических затруднений используемого ароматического фосфина].

Указанную температуру стеклования (T_g), указанную температуру плавления (T_m) и указанную температуру кристаллизации (T_c) определяли с помощью термического анализа ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-терполимер пентадиена/изопрена/бутадиена может иметь индекс полидисперсии (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_w = средневесовая молекулярная масса; M_n = среднечисловая молекулярная масса) от 1,5 до 2,3.

Указанный индекс полидисперсности (PDI) определяли с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии), которую проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

Следует отметить, что наличие узкого и мономодального пика, т.е. индекса полидисперсности (PDI) между 1,95 и 2,3, свидетельствует о наличии гомогенных полимерных частиц, в то же время, исключая присутствие трех различных гомополимеров (т.е. гомополимеры пентадиена с синдиотактической транс-1,2-структурой, изопрена с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой и бутадиена с синдиотактической 1,2-структурой), которые разделены и не соединены друг с другом.

Следует также отметить, что выделенные фракции (т.е. экстракт, растворимый в эфире, и остаток, нерастворимый в эфире), полученные в результате непрерывной экстракции стереоблок-терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена настоящего изобретения диэтиловым эфиром при температуре кипения в течение 4 часов, всегда имеют состав/структуру, полностью аналогичную составу/структуре «зарождающегося» исходного полимера.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена полиизопреновый блок с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой (молярное соотношение цис-1,4/3,4 равно 50/50) находится в аморфном состоянии, при комнатной температуре в условиях покоя (т.е. когда не подвергается стрессу).

Следует отметить, что в указанном стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена в изопреновом блоке с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой 1,4-транс- и 1,2-звенья практически не встречаются.

В стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена настоящего изобретения полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой и полипентадиеновый блок с синдиотактической транс-1,2-структурой могут иметь

различную степень кристалличности в зависимости от содержания синдиотактического триад $[(rr) \%]$, а именно типа используемого монодентатного ароматического фосфина: в частности, степень кристалличности увеличивается с увеличением содержания синдиотактических триад $[(rr) \%]$. Предпочтительно указанное содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ может быть больше или равно 15%, предпочтительно от 60% до 90%.

Следует отметить, что в стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена настоящего изобретения, а также в случае, когда полипентадиеновые блоки со 1,2-структурой характеризуются низким содержанием синдиотактических триад $[(rr) \%]$ (т.е. содержание между 15% и 20%) и, следовательно, имеют низкую кристалличность, содержание 1,2-звеньев всегда остается больше или равным 80% для бутадиенового блока и равным 99% для пентадиенового блока.

Содержание синдиотактических триад $[(rr) \%]$ в случае 1,2-бутадиеновых и 1,2-пентадиеновых блоков определяли с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопического анализа (см. фиг. 3 и 5), который проводили как указаны ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере пентадиена/изопрена/бутадиена молярное соотношение между пентадиеновыми, изопреновыми и бутадиеновыми звеньями может составлять от 10:80:10 до 30:40:30. Процентное содержание пентадиеновых, изопреновых и бутадиеновых звеньев определяли с помощью ^1H ЯМР анализа полученных терполимеров.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-терполимер пентадиена/изопрена/бутадиена может иметь средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 г/моль до 800000 г/моль, предпочтительно от 150000 г/моль до 400000 г/моль.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения стереоблок-терполимер бутадиена/изопрена/бутадиена имеет следующие характеристики:

- при инфракрасном (ИК-Фурье) анализе полосы, характерные для 1,4-цис- и 3,4-звеньев изопреновых звеньев с центрами $840/1375\text{ см}^{-1}$ и 890 см^{-1} соответственно, и 1,2-звеньев бутадиена с центром 911 см^{-1} .

Инфракрасный (ИК-Фурье) анализ и ^{13}C -ЯМР анализ проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена:

- бутадиеновые блоки с синдиотактической 1,2-структурой могут иметь температуру плавления (T_m) от 80°C до 160°C, предпочтительно от 95°C до 160°C, и температуру кристаллизации (T_c) от 65°C до 135°C, предпочтительно от 60°C до 135°C.

- изопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой может иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -30°C, предпочтительно от -18°C до -10°C;

- бутадиеновые блоки с синдиотактической 1,2-структурой могут иметь температуру стеклования (T_g) от -10°C до -24°C, предпочтительно от -14°C до -24°C, температуру плавления (T_m) от 70°C до 140°C, предпочтительно от 95°C до 140°C, и температуру кристаллизации (T_c) от 55°C до 130°C, предпочтительно от 60°C до 130°C.

Следует отметить, что широкий диапазон изменения температуры плавления (T_m) и температуры кристаллизации (T_c) блока с 1,2-структурой можно объяснить разным содержанием синдиотактических триад $[(rr) \%]$, которое зависит от типа монодентатного ароматического фосфина, используемого в полимеризации, [т.е. степень стереорегулярности, а именно содержание синдиотактических триад $[(rr) \%]$ увеличивается по мере увеличения стерических затруднений используемого ароматического фосфина].

Указанную температуру стеклования (T_g), указанную температуру плавления (T_m) и указанную температуру кристаллизации (T_c) определяли с помощью термического анализа ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), который проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-терполимер бутадиена/изопрена/бутадиена может иметь индекс полидисперсии (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_w = средневесовая молекулярная масса; M_n = среднечисловая молекулярная масса) от 1,5 до 2,3.

Указанный индекс полидисперсности (PDI) определяли с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии), которую проводили, как указано ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

Следует отметить, что наличие узкого и мономодального пика, т.е. индекса полидисперсности (PDI) между 1,5 и 2,3, указывает на присутствие гомогенных полимерных частиц, в то же время, исключая присутствие трех различных гомополимеров (т.е. гомополимеры бутадиена с синдиотактической транс-1,2-структурой и изопрена с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой), которые разделены и не соединены друг с другом.

Следует также отметить, что выделенные фракции (т.е. экстракт, растворимый в эфире, и остаток, нерастворимый в эфире), полученные в результате непрерывной экстракции стереоблок-терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена настоящего изобретения диэтиловым эфиром при температуре кипения в течение 4 часов, всегда

имеют состав/структуру, полностью аналогичную составу/структуре «зарождающегося» исходного полимера.

Стереоблок-терполимер бутадиена/изопрена/бутадиена по настоящему изобретению, подвергнутый атомно-силовой микроскопии (АСМ), имеет два четко различающихся домена, относящихся к изопреновому блоку с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и к бутадиеновому блоку с синдиотактической 1,2-структурой и, в частности, гомогенным распределением указанных доменов.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена полиизопреновый блок с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой (молярное соотношение цис-1,4/3,4 равно 50/50) находится в аморфном состоянии, при комнатной температуре в условиях покоя (т.е. когда не подвергается стрессу).

Следует отметить, что в указанном стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена в изопреновом блоке с чередующейся цис-1,4/3,4-структурой 1,4-транс- и 1,2-звенья практически не встречаются.

В стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена настоящего изобретения полибутадиеновые блоки с синдиотактической 1,2-структурой могут иметь различную степень кристалличности в зависимости от содержания синдиотактических триад $[(rr) \ %]$, а именно от типа использованного монодентатного ароматического фосфина: в частности, степень кристалличности увеличивается с увеличением содержания синдиотактических триад $[(rr) \ %]$. Предпочтительно указанное содержание синдиотактических триад $[(rr) \ %]$ может быть больше или равно 15%, предпочтительно от 60% до 90%.

Следует отметить, что в стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена настоящему изобретению, а также в случае, когда полибутадиеновые блоки со 1,2-структурой характеризуются низким содержанием синдиотактических триад $[(rr) \ %]$ (т.е. содержание между 15% и 20%) и, следовательно, имеют низкую кристалличность, содержание 1,2-звеньев всегда остается больше или равным 80%.

Содержание синдиотактических триад $[(rr) \ %]$, в случае 1,2-бутадиеновых блоков, определяли с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопического анализа (см. Фиг. 3), который проводили как указаны ниже в разделе «Методы анализа и характеристики».

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в указанном стереоблок-терполимере бутадиена/изопрена/бутадиена молярное соотношение между бутадиеновыми и изопреновыми звеньями может составлять от 20:80 до 60:40. Процентное содержание изопреновых и бутадиеновых звеньев определяли с помощью ^1H ЯМР анализа полученных терполимеров.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный стереоблок-терполимер бутадиена/изопрена/бутадиена может

иметь средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 г/моль до 800000 г/моль, предпочтительно от 150000 г/моль до 400000 г/моль.

Как указано выше, настоящее изобретение также относится к способу получения:

- стереоблок-сополимера изопрена/бутадиена, образованного полиизопреновым блоком с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиеновым блоком с 1,2-синдиотактической структурой;

- стереоблок-сополимера изопрена/пентадиена, образованного полиизопреновым блоком с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полипентадиеновым блоком с 1,2-синдиотактической структурой;

- стереоблок-терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена, образованного полипентадиеновым блоком с синдиотактической 1,2-структурой, полиизопреном с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиеновым блоком с синдиотактической 1,2-структурой;

- стереоблок-терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена, образованного полибутадиеновым блоком с синдиотактической 1,2-структурой, полиизопреном с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и еще одним полибутадиеновым блоком с синдиотактической 1,2-структурой.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения способ получения описанных выше стереоблок-сополимеров и терполимеров включает в себя:

- проведение полной стереоспецифичной полимеризации изопрена или, альтернативно, бутадиена, в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта с добавлением фосфина и метилалюмоксана, так, чтобы получить полиизопрен с полностью чередующейся живой 1,4-цис/3,4-структурой или, альтернативно, полибутадиен с синдиотактической живой 1,2-структурой; последующее добавление бутадиена или, альтернативно, изопрена и продолжение указанной стереоспецифичной полимеризации с получением указанного изопрен-бутадиенового стереорегулярного сополимера, состоящего из полиизопренового блока с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой;

- проведение полной стереоспецифичной полимеризации изопрена или, альтернативно, пентадиена, в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта с добавлением фосфина и метилалюмоксана, так, чтобы получить полиизопрен с полностью чередующейся живой 1,4-цис/3,4-структурой или, альтернативно, полипентадиен с синдиотактической живой 1,2-структурой; последующее добавление 1,3-пентадиена или, альтернативно, изопрена и продолжение указанной стереоспецифичной полимеризации с получением указанного пентадиен-изопренового стереоблок-сополимера, образованного из полиизопренового блока с полностью

чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой и полипентадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой;

- проведение полной стереоспецифичной полимеризации пентадиена или, альтернативно, бутадиена, в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта с добавлением фосфина с метилалюмоксаном, так, чтобы получить полипентадиен с синдиотактической живой 1,2-структурой, или, альтернативно, полибутадиен с синдиотактической живой 1,2-структурой; последующее добавление изопрена и продолжение указанной стереоспецифичной полимеризации с получением второго полиизопренового блока с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой; наконец, добавление бутадиена или альтернативно пентадиена с получением третьего полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой или, альтернативно, полипентадиенового блока с синдиотактической 1,2-структурой;

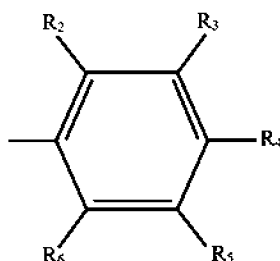
- проведение полной стереоспецифичной полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта с добавлением фосфина с метилалюмоксаном, с получением полибутадиена с синдиотактической живой 1,2-структурой; последующее добавление изопрена и продолжение указанной стереоспецифичной полимеризации с получением полиизопренового блока с полностью чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой; наконец, снова добавление бутадиена, чтобы получить второй полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный фосфин выбран из ароматических фосфинов типа PR_mPh_n , где:

- $m = 0, 1, 2$ и $n = 1, 2, 3$

- R выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} , предпочтительно C_1 - C_{15} , алкильных групп; C_3 - C_{30} , предпочтительно C_4 - C_{15} , циклоалкильных групп, более предпочтительно, выбран из линейных или разветвленных изо- C_{20} , предпочтительно C_1 - C_{15} ; циклоалкильных групп C_3 - C_{30} , предпочтительно C_4 - C_{15} , более предпочтительно выбран из изопропила, трет-бутила, цикlopентила, циклогексила;

- Ph представляет собой группу формулы



где R_2, R_3, R_4 и R_5 независимо выбраны из группы, состоящей из H, C_1 - C_6 алкила.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный монодентатный ароматический фосфин может быть выбран из: трет-бутилдифенилфосфина, циклогексил-дифенилфосфина, изопропил-дифенилфосфина, метил-дифенилфосфина, этил-дифенилфосфина, n-

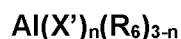
пропилдифенилфосфина, диметил-фенилфосфина, диэтил-фенилфосфина, ди-нормального-пропилфенилфосфина, ди-трет-бутилфенилфосфина, дициклогексил-фенилфосфина, трифенилфосфина. Циклогексил-дифенилфосфин, изопропил-дифенилфосфин, трет-бутилдифенилфосфин и трифенилфосфин являются предпочтительными.

Следует отметить, что при использовании моодентатного ароматического фосфина с высокими стерическими затруднениями, например, циклогексил-дифенилфосфина, имеющего «угол конуса» (θ) равный 153° , изопропил-дифенилфосфина, имеющего «угол конуса» (θ) равный 150° , получают стереорегулярный диблок-полибутадиен, в котором полибутадиеновый блок, имеющий 1,2-структуру, и полипентадиеновый блок, имеющий 1,2-структуру, имеют более высокую степень кристалличности, т.е. имеют содержание синдиотактических триады $[(rr)\%]$ больше или равное 50%, предпочтительно от 60% до 80%, и имеют температуру плавления (T_m) больше или равную 70°C , предпочтительно от 95°C до 140°C , в случае, когда используется моодентатный ароматический фосфин с меньшим стерическим затруднением, например, метилдифенилфосфин, имеющий угол конуса (θ), равный 136° , этилдифенилфосфин, имеющий угол конуса (θ), равный 141° , н-пропилдифенилфосфин, имеющий угол конуса (θ), равный 142° , диметилфенилфосфин, имеющий угол конуса (θ), равный 127° , диэтилфенилфосфин, имеющий угол конуса (θ), равный 136° , получают стереорегулярный сополимер, в котором полибутадиеновый блок, имеющий 1,2-структуру, имеет более низкую степень кристалличности, т.е. они имеют содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ ниже или равное 50%, предпочтительно от 30% до 40%, и имеют температуру плавления (T_m) от 50°C до 70°C .

Угол конуса (θ) указан в Tolman C.A. «Chemical Reviews» (1977), том 77, стр. 313-348.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанная каталитическая система может включать в себя, по меньшей мере, один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M' , отличного от углерода, указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к группам 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из: бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова, еще более предпочтительно из алюминия, бора.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный сокатализатор может быть выбран из алюминийалкилов, имеющих общую формулу:



где X' представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода, фтора; R_6 выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы необязательно

замещены одним или несколькими атомами кремния или германия; и n представляет собой целое число от 0 до 2.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный сокатализатор может быть выбран из органо-оксигенированных соединений элемента M' , отличного от углерода, принадлежащего к группам 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно органо-оксигенированных соединений алюминия, галлия или олова. Указанные органо-оксигенированные соединения могут быть определены как органические соединения M' , где последний связан, по меньшей мере, с одним атомом кислорода и, по меньшей мере, с одной органической группой, состоящей из алкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метилом.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный сокатализатор может быть выбран из соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M' , отличного от углерода, способных вступать в реакцию с продуктом реакции между $CoCl_2$ и фосфином, извлекая из них одно- или поливалентный анион с образованием, с одной стороны, по меньшей мере, одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Co), координированный лигандом, и некоординирующего органического аниона, содержащего металл M' , отрицательный заряд которого делокализован на многоцентровой структуре.

Следует отметить, что для целей настоящего изобретения и прилагаемой формулы изобретения термин «Периодическая таблица элементов» относится к «Периодической таблице элементов ИЮПАК», версии от 22 июня 2007 года.

Для целей настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения термин «комнатная температура» означает температуру от 20°C до 25°C.

Конкретными примерами алюминийалкилов общей формулы (III), особенно подходящих для целей настоящего изобретения, являются: три-метил-алюминий, три-(2,3,3-три-метил-бутил)-алюминий, три-(2,3-ди-метил-гексил)-алюминий, три-(2,3-ди-метил-бутил)-алюминий, три-(2,3-ди-метил-пентил)алюминий, три-(2,3-ди-метил-гептил)-алюминий, три-(2-метил-3-этил-пентил)-алюминий, три-(2-метил-3-этил-гексил)-алюминий, три-(2-метил-3-этил-гептил)-алюминий, три-(2-метил-3-пропил-гексил)-алюминий, три-этил-алюминий, три-(2-этил-3-метил-бутил)-алюминий, три-(2-этил-3-метил-пентил)-алюминий, три-(2,3-ди-этил-пентил-алюминий), три-*n*-пропил-алюминий, три-изо-пропил-алюминий, три-(2-пропил-3-метил-бутил)алюминий, три-(2-изо-пропил-3-метил-бутил)алюминий, три-*n*-бутил-алюминий, три-изо-бутил-алюминий (ТИБА), три-трет-бутил-алюминий, три-(2-изо-бутил-3-метил-пентил)-алюминий, три-(2,3,3-три-метил-пентил)-алюминий, три-(2,3,3-три-метил-гексил)-алюминий, три-(2-этил-3,3-ди-метил-бутил)алюминий, три-(2-этил-3,3-ди-метил-пентил)-алюминий, три-(2-изо-пропил-3,3-

диметил-бутил)-алюминий, три-(2-три-метилсилил-пропил)-алюминий, три-2-метил-3-фенил-бутил)-алюминий, три-(2-этил-3-фенил-бутил)-алюминий, три-(2,3-ди-метил-3-фенил-бутил)-алюминий, три-(2-фенил-пропил)-алюминий, три-[2-(4-фтор-фенил)-пропил]-алюминий, три-[2-(4-хлор-фенил)-пропил]-алюминий, три-[2-(3-изо-пропил-фенил-три-(2-фенил-бутил)-алюминий), три-(3-метил-2-фенил-бутил)-алюминий, три-(2-фенил-пентил)-алюминий, три-[2-(пента-фтор-фенил)-пропил]-алюминий, три-(2,2-дифенил-этил)-алюминий, три-(2-фенил-метил-пропил)алюминий, три-пентил-алюминий, три-гексил-алюминий, три-циклогексил-алюминий, три-октил-алюминий, гидрид ди-этил-алюминия, гидрид ди-н-пропил-алюминия, гидрид ди-н-бутил-алюминия, гидрид ди-изо-бутил-алюминия (DIBAH), гидрид ди-гексил-алюминия, гидрид ди-изо-гексил-алюминия, гидрид ди-октил-алюминия, гидрид ди-изо-октил-алюминия, дигидрид этил-алюминия, дигидрид н-пропил-алюминия, дигидрид изо-бутил-алюминия, хлорид ди-этил-алюминия (DEAC), дихлорид моно-этил-алюминия (EADC), хлорид ди-метил-алюминия, хлорид ди-изо-бутил-алюминия, дихлорид изо-бутил-алюминия, этилалюминий-сесквихлорид (EASC), а также соответствующие соединения, в которых один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода, и те, в которых один или два углеводородных заместителя замещены изобутильной группой. Особенно предпочтительными являются хлорид ди-этил-алюминия (DEAC), дихлорид моно-этил-алюминия (EADC), этилалюминий-сесквихлорид (EASC).

Предпочтительно при использовании для образования системы каталитической полимеризации в соответствии с настоящим изобретением алюминийалкилы, имеющие общую формулу (III), могут быть приведены в контакт с продуктом реакции между CoCl_2 и фосфином в таких пропорциях, чтобы молярное соотношение между присутствующим кобальтом и алюминием, присутствующим в алюминийалкилах, имеющих общую формулу (III), было от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, в которой продукт реакции между CoCl_2 и фосфином и алюминийалкил, имеющий общую формулу (III), приводятся в контакт друг с другом, не является особенно критичной.

Дополнительную информацию, касающуюся алюминийалкилов, имеющих общую формулу (II), можно найти в Международной патентной заявке WO2011/061151.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения указанные оксигенированные органические соединения могут быть выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу:



где R_7 , R_8 и R_9 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы необязательно замещены одним или несколькими атомами кремния или германия; и p представляет собой целое число от 0 до 1000.

Как известно, алюмоксаны представляют собой соединения, содержащие связи Al-O-Al с переменным соотношением O/Al, которые можно получить известными в данной области техники способами, такими как взаимодействие в контролируемых условиях алюминийалкила или алкилгалогенида алюминия с водой или с другими соединениями, содержащими заданные количества доступной воды, например, как в случае реакции триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (MAO) представляют собой соединения, которые могут быть получены с помощью известных металлоорганических химических процессов, например, добавлением триметилалюминия к суспензии гидрата сульфата алюминия в гексане.

Предпочтительно при использовании для образования системы каталитической полимеризации в соответствии с настоящим изобретением алюмоксаны, имеющие общую формулу (IV), могут контактировать с продуктом реакции между CoCl_2 и фосфином в таких пропорциях, чтобы молярное соотношение между алюминием (Al), присутствующем в алюмоксане, и присутствующим кобальтом составляло от 10 до 10000, предпочтительно от 20 до 1000.

Конкретными примерами алюмоксанов, особенно подходящих для целей настоящего изобретения, являются: метилалюмоксан (MAO), этил-алюмоксан, н-бутил-алюмоксан, тетра-изо-бутил-алюмоксан (TIBAO), трет-бутил-алюмоксан, тетра-(2,4,4-три-метил-пентил)-алюмоксан (TIOAO), тетра-(2,3-ди-метил-бутил)-алюмоксан (TDMBAO), тетра-(2,3,3-три-метил-бутил)-алюмоксан (TTMBAO). Особенно предпочтительным является метилалюмоксан (MAO).

Дополнительную информацию, касающуюся алюмоксанов общей формулы, можно найти в Международной патентной заявке WO2011/061151.

Количество кобальта, которое можно использовать в способе настоящего изобретения, варьируется в зависимости от проводимого процесса полимеризации. Указанное количество в любом случае должно быть таким, чтобы получить молярное соотношение между кобальтом и металлом, присутствующим в сокатализаторе, например алюминием, в случае, когда сокатализатор выбран из алюминийалкилов или из алюмоксанов, в пределах вышеуказанных значений.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный способ можно осуществлять в присутствии инертного органического растворителя, выбранного, например, из: насыщенных алифатических углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенных циклоалифатических углеводородов, таких как циклопентан, циклогексан или их смеси; моноолефинов, таких как 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированных углеводородов, таких

как метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Предпочтительно указанный растворитель выбран из насыщенных алифатических углеводородов.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения концентрация 1,3-бутадиена, изопрена и пентадиена, полимеризуемых в указанном инертном органическом растворителе, может составлять от 5% по массе до 50% по массе, предпочтительно от 10% по массе и 20% по массе, по отношению к общей массе смеси 1,3-бутадиена, изопрена, пентадиена и инертного органического растворителя.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанный способ можно осуществлять при температуре от -70°C до $+120^{\circ}\text{C}$, предпочтительно от -20°C до $+100^{\circ}\text{C}$.

Что касается давления, то предпочтительно работать при давлении компонентов полимеризуемой смеси, при этом указанное давление отличается в зависимости от используемой температуры полимеризации.

Вышеупомянутый способ может осуществляться как периодически, так и непрерывно.

Для лучшего понимания настоящего изобретения и его реализации ниже приведены некоторые иллюстративные и не ограничивающие его примеры.

Характеристики и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными из описания предпочтительных вариантов осуществления изобретения, проиллюстрированных в качестве примера на прилагаемых чертежах; где:

- Фигуры 1a/1b/1c представляют собой АСМ-изображения стереоблок-сополимера бутадиена/изопрена Примера 7;

- Фигуры 2a/2b/2c представляют собой АСМ-изображения механической смеси, состоящей из синдиотактического 1,2-полибутадиена/чередующегося цис-1,4/3,4-полиизопрена;

- Фиг. 3 представляет собой ^{13}C ЯМР спектры полибутадиенов с разной степенью синдиотактичности;

- Фиг. 4 представляет собой ^1H ЯМР спектры стереоблок-сополимеров изопрена/бутадиена;

- Фиг. 5 представляет собой ^{13}C ЯМР спектры синдиотактического 1,2-полипентадиена Примера 2;

- Фиг. 6 представляет собой ^1H ЯМР спектры стереоблок-сополимера изопрена/пентадиена Примера 13;

- Фиг. 7 представляет собой АСМ-изображения терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена Примера 16;

- [illegible]

- Фиг. 35a представляет собой ^1H ЯМР спектр сополимера Примера 13;
- Фиг. 35b представляет собой ^{13}C ЯМР спектр сополимера Примера 13;
- Фиг. 36 представляет собой ИК-Фурье спектр сополимера Примера 14;
- Фиг. 37a представляет собой ^1H ЯМР спектр сополимера Примера 14;
- Фиг. 37b представляет собой ^{13}C ЯМР спектр сополимера Примера 14;
- Фиг. 38 представляет собой ИК-Фурье спектр сополимера Примера 15;
- Фиг. 39a представляет собой ^1H ЯМР спектр сополимера Примера 15;
- Фиг. 39b представляет собой ^{13}C ЯМР спектр сополимера Примера 15;
- Фиг. 40 представляет собой ИК-Фурье спектр сополимера Примера 16;
- Фиг. 41a представляет собой ^1H ЯМР спектр сополимера Примера 16;
- Фиг. 41b представляет собой ^{13}C ЯМР спектр сополимера Примера 16;
- Фиг. 42 представляет собой ДСК сополимера Примера 16;
- Фиг. 43 представляет собой ИК-Фурье спектр сополимера Примера 17;
- Фиг. 44a представляет собой ^1H ЯМР спектр сополимера Примера 17;
- Фиг. 44b представляет собой ^{13}C ЯМР спектр сополимера Примера 17;
- Фиг. 45 представляет собой ДСК сополимера Примера 17;
- Фигуры 46a и 46b представляют собой ^{13}C ЯМР спектры сополимера Примера 6 настоящего изобретения и сополимера примера 18 патентной заявки США US2020/0109229 A1; и
- Фиг. 47 представляет собой АСМ-изображения смеси сополимера Примера 6 настоящего изобретения и натурального каучука (Пример 18).

ПРИМЕРЫ

Реагенты и материалы

Реагенты и материалы, использованные в последующих примерах изобретения, перечислены ниже вместе с их необязательными предварительными обработками и их производителем:

- дихлорид кобальта (CoCl_2) (Strem Chemicals): используется как есть;
- пентан (Aldrich): чистый, $\geq 99,5\%$, перегоняется на натрии (Na) в инертной атмосфере;
- 1,3-бутадиен (Air Liquide): чистый, $\geq 99,5\%$, выпаривали из емкости перед каждым производством, сушили пропусканием через колонку с молекулярными ситами и конденсировали внутри реактора, предварительно охлажденного до -20°C ;
- изопрен (Aldrich): чистый, $\geq 99,5\%$, нагревали с обратным холодильником с гидридом кальция (CaH_2) в течение примерно 2 часов, затем перегоняли от ловушки к ловушке и хранили в холодильнике в инертной атмосфере;
- (Е)-1,3-пентадиен (Aldrich): чистый, 99%, нагревали с обратным холодильником с гидридом кальция (CaH_2) в течение примерно 2 часов, затем перегоняли от ловушки к ловушке и хранили в холодильнике в инертной атмосфере;

- толуол (Aldrich): чистый, $\geq 99,5\%$, перегоняется на натрии (Na) в инертной атмосфере;

- хлористый метилен (Sigma-Aldrich, х.ч.)

- метилалюмоксан (MAO) (раствор в толуоле, 10% по массе) (Aldrich): используется как есть;

- метилдифенилфосфин (Strem, чистота 99%);

- диметилфенилфосфин (Strem, чистота 99%);

- этилдифенилфосфин (Aldrich, чистота 98%);

- диэтилдифенилфосфин (Aldrich, чистота 96%);

- нормальный-пропилдифенилфосфин (Aldrich, чистота 98%);

- изопропилдифенилфосфин (Aldrich, чистота 97%);

- трет-бутилдифенилфосфин (Strem);

- аллилдифенилфосфин (Aldrich, чистота 95%);

- диаллилфенилфосфин (Aldrich, чистота 95%);

- циклогексилдифенилфосфин (Strem, чистота 98%);

- дициклогексилфенилфосфин (Aldrich, чистота 95%);

- дейтерированный тетрахлорэтан ($C_2D_2Cl_4$) (Acros): используется как есть;

- дейтерированный хлороформ ($CDCl_3$) (Acros): используется как есть.

Методы анализа и характеристики

Спектры ^{13}C -ЯМР и 1H -ЯМР

Спектры ^{13}C -ЯМР и 1H -ЯМР регистрировали с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса модели Bruker Avance 400 с использованием дейтерированного тетрахлорэтана ($C_2D_2Cl_4$) при температуре $103^\circ C$ и гексаметилдисилоксана (HDMS) в качестве внутреннего стандарта или с использованием дейтерированного хлороформа ($CDCl_3$) при температуре $25^\circ C$ и тетраметилсилана (TMS) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали полимерные растворы с концентрацией, равной 10 мас.% по отношению к общей массе полимерного раствора.

Микроструктура стереоблок-сополимеров и терполимеров (т.е. содержание изопреновых, бутадиеновых и пентадиеновых звеньев, содержание цис-1,4 и 3,4 звеньев изопренового блока, содержание 1,2 звеньев (%) и содержание синдиотактических триад [(rr) (%)] бутадиенового блока и пентадиенового блока) определяли путём анализа приведенных выше спектров на основании указаний, приведенных в литературе Mochel, V. D. «Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry» (1972), том 10, номер 4, стр. 1009-1018, для полибутадиена; и Sato, H., et al. «Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition» (1979), том 17, номер 11, стр. 3551-3558 для полиизопрена а) Beebe, D. H.; Gordon, C. E.; Thudium, R. N.; Throckmorton, M. C.; Hanlon, T. L. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. And.* 1978, 16, 2285; б) Ciampelli, F.; Lachi, M. P.; Tacchi Venturi, M.; Porri, L. *Eur. Polym. J.* 1967, 3, 353 и G. Ricci, T. Motta, A. Boglia, E. Alberti, L. Zetta, F. Bertini, P. Arosio,

A. Famulari, S. V. Meille «Synthesis, characterization and crystalline structure of syndiotactic 1,2 polypentadiene: the trans polymer» *Macromolecules* 2005, 38, 8345-8352 для полипентадиена.

ИК-Спектры

ИК-спектры (ИК-Фурье) регистрировали с помощью спектрофотометров Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS 48.

ИК-спектры (ИК-Фурье) полимеров получали с помощью полимерных пленок на пластинках бромиды калия (KBr), указанную пленку получали путём нанесения раствора анализируемого полимера в горячем о-дихлорбензоле. Концентрация анализируемых полимерных растворов была равна 10 мас.% по отношению к общей массе полимерного раствора.

Термический анализ (ДСК)

Термический анализ ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) с целью определения температуры плавления (T_m), температуры стеклования (T_g) и температуры кристаллизации (T_c) полученных полимеров проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Q1000 от TA Instruments.

Определение молекулярной массы

Определение молекулярной массы (M_w) и дисперсии (M_w/M_n) полученных полимеров проводили с помощью системы Waters GPCV 2000 с использованием двух рядов детекторов (дифференциальный вискозиметр и рефрактометр), работающих при следующих экспериментальных условиях. Условия эксперимента были следующими:

- две колонки PLgel Mixed-C;
- растворитель/элюент: о-дихлорбензол (Aldrich);
- поток: 0,8 мл/мин;
- температура: 145°C;
- расчёт молекулярной массы: метод универсальной калибровки.

Указывали средневесовую молекулярную массу (M_w) и индекс полидисперсности (PDI), соответствующие соотношению M_w/M_n (M_n = среднечисловая молекулярная масса).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Для этой цели готовили тонкую пленку анализируемого стереорегулярного диблок-полибутадиена путём нанесения раствора в хлороформе или толуоле указанного стереорегулярного диблок-полибутадиена посредством центрифугирования на кремниевую подложку.

Анализ проводился без динамического контакта (бесконтактный режим или режим постукивания) с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Spectra компании N-MDT. Во время сканирования поверхности указанной тонкой пленки, изменения амплитуды колебаний наконечника обеспечивают топографическую информацию, относящуюся к ее поверхности (изображение ВИСОТЫ). Кроме того,

фазовые изменения колебаний наконечника можно использовать для различения различных типов материалов, присутствующих на поверхности указанной пленки (разных фаз материала).

В качестве примера на Фигурах 1a/1b/1c показано АСМ-изображение стереоблок-сополимера бутадиена/изопрена, полученного, как описано в Примере 7. На Фигурах 2a/2b/2c для сравнения показано АСМ-изображение механической смеси, состоящей из синдиотактического 1,2-полибутадиена/цис-1,4/3,4-чередующегося полиизопрена (40/60), и полученной, как описано ниже.

Получение механической смеси синдиотактического 1,2-полибутадиена/цис-1,4/3,4-чередующегося полиизопрена

2 грамма полиизопрена с полностью чередующейся цис-1,4/3,4-структурой, полученного, как описано в Примере 3, и 1,04 грамма полибутадиена с синдиотактической 1,2-структурой, полученного, как описано в Примере 4, помещали в колбу емкостью 250 мл и растворяли в толуоле при нагревании. После полного растворения полимеры переосаждали в большом избытке метанола, фильтровали и затем сушили в вакууме при комнатной температуре в течение всей ночи. Полученный таким образом полимер использовали как есть для АСМ-анализа.

Пример 1

Получение катализатора или прекаталитического компонента (1a-d).

0,13 г безводного CoCl_2 (1×10^{-3} моль) растворяли в 30 мл метиленхлорида в колбе вместимостью 100 мл; затем вводили изопропилдифенилфосфин (P^iPrPh_2) (3×10^{-3} моль; 0,685 г) и выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 3 часов. Полученный таким образом раствор голубого цвета (1 мл = 1×10^{-4} моль Co) (1a) использовали в количестве, указанном в примерах со- и терполимеризации. Другие каталитические компоненты или прекатализаторы, в которых используются отличные от P^iPrPh_2 фосфины, получали точно так же. Поэтому в случае использования трет-бутилдифенилфосфина (P^tBuPh_2) (3×10^{-3} моль; 0,727 г), циклогексилдифенилфосфина (PCyPh_2) (3×10^{-3} моль; 0,805 г) и трифенилфосфина (PPh_3) (3×10^{-3} моль, 0,787 г) получали растворы (1b), (1c) и (1d) соответственно.

Пример 2

Синтез синдиотактического 1,2-полипентадиена (гомополимер сравнения)

В пробирку на 50 мл вносили 2 мл (Е)-1,3-пентадиена, что равнялось 1,36 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольном растворе (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как в примере 1a (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение $\text{Al/Co} = 100$). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 90 минут. Затем полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер

коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,36 г полипентадиена с конверсией, равной 100%, и имеющего синдиотактическую 1,2-структуру. Дополнительные характеристики процесса и полученного полипентадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 8 показан ИК-Фурье спектр полученного полипентадиена.

На фиг. 9 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 3

Синтез цис-1,4/3,4-чередующегося полиизопрена (гомополимер сравнения)

В пробирку на 50 мл вносили 5 мл диизопрена, что равно 3,4 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как в примере 1а (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 180 минут. Затем полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл раствора метанольного, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 3,4 г диполиизопрена, имеющего полностью чередующуюся цис-1,4/3,4-структуру, с конверсией, равной 100%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полиизопрена приведены в Таблице 1.

На фиг. 10 показан ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена.

На фиг. 11 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 4

Синтез синдиотактического 1,2-полибутадиена (гомополимер сравнения)

2 мл 1,3-бутадиена, что соответствует примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавляли 14,4 мл дитолуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г) и затем готовили раствор, как в примере 1а (0,1 мл; 1×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 30 минут. Затем полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанольного, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,4 г полибутадиена синдиотактической 1,2-структуры с конверсией, равной 100%. Дополнительные характеристики процесса и полученного синдиотактического 1,2-полибутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 12 показан ИК-Фурье спектр полученного синдиотактического 1,2-полибутадиена.

На фиг. 13 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры синдиотактического 1,2-полибутадиена.

Пример 5

Синтез стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

В пробирку на 50 мл вносили 5 мл диизопрена, что равно 3,4 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как описано в Примере 1d (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 150 минут и затем добавляли 0,5 мл бутадиена (0,35 г), растворенного в гептане (4,5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 60 минут и затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 3,61 г сополимера изопрена/бутадиена с конверсией, равной 97% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 14 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена.

На фиг. 15 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 16 показана кривая ДСК.

Пример 6

Синтез стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

В пробирку на 50 мл вносили 5 мл диизопрена, что равно 3,4 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1d (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 150 минут, затем добавляли 1,5 мл бутадиена (1,05 г), растворенного в гептане (13,5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 60 минут и затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 4,36 г сополимера изопрена/бутадиена с конверсией, равной 96,8% по отношению к общему количеству

используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 17 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена.

На фиг. 18 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 19 показана кривая ДСК.

Пример 7

Синтез стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

В пробирку вместимостью 50 мл вносили 5 мл изопрена, что равно 3,4 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1с (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 100 минут, затем добавляли 2,5 мл бутадиена (1,75 г), растворенного в гептане (22,5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 60 минут и затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 5,10 г сополимера изопрена/бутадиена с конверсией, равной 99,1% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 20 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена.

На фиг. 21 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 22 показана кривая ДСК.

Пример 8

Синтез стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

1,5 мл бутадиена, что соответствует 1,05 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 20,7 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (1,26 мл; 2×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,116 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1а (0,2 мл; 2×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 7 минут, затем добавляли 5 мл

изопрена (3,4 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 120 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 4,27 г сополимера бутадиена/изопрена с конверсией, равной 95,1% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера бутадиена/изопрена приведены в Таблице 1.

На фиг. 23 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера бутадиен/изопрена.

На фиг. 24 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 9

Синтез стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

2,0 мл бутадиена, что соответствует 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 25 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C . Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,26 мл; 2×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,116 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1а (0,2 мл; 2×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 18 минут, затем добавляли 8 мл изопрена (5,44 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 360 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 6,6 г сополимера бутадиена/изопрена с конверсией, равной 97,5% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера бутадиена/изопрена приведены в Таблице 1.

На фиг. 25 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного диблок-сополимера бутадиен/изопрена.

На фиг. 26 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 10

Синтез стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиенового блока (настоящее изобретение).

1,0 мл бутадиена, что соответствует 0,7 г, конденсировали при низкой температуре (-30°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 25 мл гептана и доводили температуру раствора до 25°C . Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в

толуоле (1,26 мл; 2×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,116 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1b (0,2 мл; 2×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 15 минут; затем добавляли 8 мл изопрена (5,44 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 300 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 5,9 г сополимера бутадиена/изопрена с конверсией, равной 96,7% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера бутадиена/изопрена приведены в Таблице 1.

На фиг. 27 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена.

На фиг. 28 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 29 показана кривая ДСК.

Пример 11

Синтез стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой по отношению к полиизопреновому блоку и синдиотактической 1,2-структурой по отношению к полибутадиеновому блоку (настоящее изобретение).

4 мл бутадиена, что соответствует 2,8 г, конденсировали при низкой температуре (-30°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 25 мл гептана и доводили температуру раствора до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г) и затем готовили раствор, как в примере 1a (0,1 мл; 1×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 200 минут, затем добавляли 5 мл изопрена (3,4 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 300 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 6,0 г сополимера бутадиена/изопрена с конверсией, равной 96,8% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена приведены в Таблице 1.

На фиг. 30 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера бутадиена/изопрена.

На фиг. 31 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 12

Синтез стереорегулярного сополимера изопрена/пентадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полипентадиенового блока (настоящее изобретение).

В пробирку на 50 мл вносили 4 мл диизопрена, что соответствует 2,72 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как описано в примере 1а (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 150 минут, затем добавляли 1 мл Е-1,3-пентадиена (0,68 г), растворенного в гептане (4 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 120 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 3,33 г сополимера изопрена/пентадиена с конверсией, равной 97,9% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного сополимера изопрена/пентадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 32 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного диблок-сополимера изопрена/пентадиена.

На фиг. 33 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 13

Синтез стереорегулярного сополимера изопрена/пентадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полипентадиенового блока (настоящее изобретение).

В пробирку вместимостью 50 мл вносили 3 мл диизопрена, что соответствует 2,04 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как описано в Примере 1а (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 150 минут, затем добавляли 2 мл Е-1,3-пентадиена (1,36 г), растворенного в гептане (2,5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 120 минут, а затем гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 3,22 г сополимера изопрена/пентадиена с конверсией, равной 97,70% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные

характеристики процесса и полученного сополимера изопрена/пентадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 34 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного сополимера изопрена/пентадиена.

На фиг. 35 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 14

Синтез стереорегулярного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полипентадиенового и полибутадиенового блоков (настоящее изобретение).

В пробирку вместимостью 50 мл вносили 1 мл Е-1,3-пентадиена, что равно 0,68 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили раствор, как описано в примере 1а (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 120 минут, затем добавляли 3 мл изопрена (2,04 г), растворенного в гептане (5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 150 минут, затем добавляли 1 мл бутадиена (0,7 г), растворенного в гептане (9 мл), и полимеризацию продолжали при перемешивании при комнатной температуре еще в течение 60 минут. Полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 3,34 г терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена с конверсией, равной 98,5% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 36 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена.

На фиг. 37 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 15

Синтез стереорегулярного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полипентадиенового и полибутадиенового блоков (настоящее изобретение).

В пробирку вместимостью 50 мл вносили 0,5 мл Е-1,3-пентадиена, что соответствует 0,34 г. Затем добавляли 20 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,89 мл; 3×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,174 г) и затем готовили

раствор, как описано в Примере 1а (0,3 мл; 3×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 120 минут, затем добавляли 3 мл изопрена (2,04 г), растворенного в гептане (5 мл). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 150 минут, затем добавляли 0,5 мл бутадиена (0,35 г), растворенного в гептане (9 мл), и продолжали полимеризацию, все еще при перемешивании и при комнатной температуре, еще в течение 60 минут. Полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 2,69 г терполимера пентадиен/изопрен/бутадиен с конверсией, равной 95% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 38 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного терполимера пентадиена/изопрена/бутадиена.

На фиг. 39 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Пример 16

Синтез стереорегулярного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиеновых блоков (настоящее изобретение).

1,5 мл бутадиена, что соответствует 1,05 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 25 мл гептана и температуру полученного таким образом раствора доводили до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (1,26 мл; 2×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,116 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1с (0,2 мл; 2×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 18 минут, затем добавляли 5 мл диизопрена (3,4 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 360 минут, затем добавляли 1 мл бутадиена (0,7 г) в растворе толуола (5 мл) и оставляли для протекания полимеризации еще на 15 минут. Полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали путём добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 4,89 г терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена с конверсией, равной 94,9% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 40 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена.

На фиг. 41 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 42 показана кривая ДСК.

Пример 17

Синтез стереорегулярного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой для полиизопренового блока и синдиотактической 1,2-структурой для полибутадиеновых блоков (настоящее изобретение).

1,0 мл бутадиена, что соответствует 0,7 г, конденсировали при низкой температуре (-30°C) в пробирке вместимостью 50 мл. Затем добавляли 25 мл гептана и доводили температуру раствора до 25°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (1,26 мл; 2×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,116 г) и затем готовили раствор, как в Примере 1b (0,2 мл; 2×10^{-5} моль Co) (молярное соотношение Al/Co = 100). Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25°C в течение 15 минут; Затем добавляли 8 мл изопрена (5,44 г). Полимеризацию оставляли для протекания еще на 300 минут, затем добавляли еще 2 мл бутадиена (1,4 г) и продолжали полимеризацию еще на 30 минут. Полимеризацию гасили добавлением 2 мл метанола. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 7,18 г терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена с конверсией, равной 95,7% по отношению к общему количеству используемых мономеров. Дополнительные характеристики процесса и полученного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена приведены в Таблице 1.

На фиг. 43 показан ИК-Фурье спектр полученного стереорегулярного терполимера бутадиена/изопрена/бутадиена.

На фиг. 44 показаны ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

На фиг. 45 показана кривая ДСК.

Пример 18

0,5 г натурального каучука и 1,5 г стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена Примера 6 настоящего изобретения помещали в колбу на 250 мл и растворяли в кипящем толуоле. После завершения солюбилизации полимеры переосаждали в большом избытке метанола, фильтровали и затем сушили в вакууме при комнатной температуре в течение целой ночи до постоянной массы. Полученный таким образом полимер использовали как есть для АСМ-анализа.

На фиг. 47 показаны изображения вышеуказанной смеси, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Обсуждение отличий сополимеров настоящего изобретения от сополимеров предшествующего уровня техники

Сравнение стереорегулярного сополимера изопрена/бутадиена Примера 6 настоящего изобретения и блок-сополимера бутадиена/изопрена Примера 18 заявки на патента США US2020/0109229 A1.

Оба эти два сополимера имеют молярное содержание изопрена:бутадиена примерно 70:30.

На фиг. 46(a) показан ^{13}C ЯМР-спектр (олефиновая область) сополимера Примера 6 настоящего изобретения, который представляет собой тот же спектр, что и на фиг. 18b, но с указанием характеристических сигналов, относящихся к олефиновым атомам углерода 1,4-цис/3,4-полиизопрена (PI) и синдиотактического 1,2-полибутадиена (PB).

На фиг. 46 (b) показан ^{13}C ЯМР-спектр (олефиновая область) сополимера Примера 18 заявки на патент США US2020/0109229 A1, который совпадает с верхним спектром Фигуры 26 заявки на патент США US2020/0109229 A1, но с указанием характеристических сигналов, относящихся к олефиновым атомам углерода 3,4-полиизопрена (PI) и синдиотактического 1,2-полибутадиена (PB).

Как обсуждалось в разделе, касающемся предшествующего уровня техники, в заявке на патент США US2020/0109229 A1 описаны сополимеры, полученные катализом с железом, в которых полибутадиеновый блок состоит из кристаллического полибутадиена («жесткий блок»), имеющего в основном 1,2-структуру (содержание 1,2 около 70-80%, остальные звенья имеют цис-1,4-структуру), и в котором блок аморфного полиизопрена состоит из полиизопрена («мягкий блок») с преимущественно 3,4-структурой (около 70%, остальные звенья имеют цис-1,4-структуру).

Следует отметить, что в то время, как в сополимере из заявки на патент США US2020/0109229 A1 аморфный полиизопреновый блок имеет преимущественно 3,4-структуру, в сополимере настоящего изобретения аморфный полиизопреновый блок имеет полностью чередующуюся цис-1,4-альт-3,4 структуру.

Различные структуры полиизопреновых блоков заявки на патент США US2020/0109229 A1 и настоящего изобретения очевидны из сравнения ^{13}C ЯМР-спектров олефиновых областей двух сополимеров.

В спектре на фиг. 46 (b) сигналы при 110 м.д. и 145,33 м.д., соответствующие олефиновым атомам углерода C1 и C2 3,4-звеньев изопрена, соответственно, ясно указывают на 3,4-звенья, вовлеченные в длинные последовательности 3,4-звеньев, то есть полиизопреновый блок с преобладающей 3,4-структурой.

В спектре на фиг. 46 (a) сигналы при 108,96 и 146,10 м.д. снова соответствуют олефиновым атомам углерода C1 и C2 3,4-изопренового звена, но вовлечены в полностью чередующуюся цис-1,4/3,4-структуру. Такая чередующаяся структура подтверждается наличием сигналов при 131,90 и 124,68 м.д., соответствующих олефиновым атомам углерода C2 и C3 цис-1,4-изопренового звена, участвующего в последовательности полностью чередующемся цис-1,4-альт-3,4-изопренового звена.

Рассмотренные выше признаки показывают структурные различия между сополимерами предшествующего уровня техники, полученными с каталитическими системами на основе соединений железа, и сополимерами настоящего изобретения, полученными с каталитическими системами на основе соединений кобальта.

Одним из эффектов структурных различий, обсуждавшихся выше, является то, что блок-сополимеры настоящего изобретения показывают хорошую совместимость с натуральным каучуком, как показано на изображениях АСМ на фиг. 47, вероятно, из-за высокого содержания изопреновых звеньев с цис-1,4-структурой.

Таблица 1. Сополимеризация диенов с CoCl_2 /фосфином/МАО ^{а)}

Полимеризация										Состав полимера (мол.%)			Характеристика полимера						
Пример	Конц. (ммоль)	Фосфин	Пентадиен (мл)	Изопрен (мл)	Бутадиен (мл)	Исходная смесь Р/И/В	Время (мин)	Выход (г)	Конв. (%)	Пентадиен	Изопрен	Бутадиен	(η) ^(б) (%)	(η) ^(с) (%)	T _m ^(д) (°C)	T _c ^(е) (°C)	T _g ^(ф) (°C)	M _w (г/моль)	M _w /M _n
2	30	изо-пропил-дифенилфосфин	2	-	-	100/0/0	90	1,36	100	100	-	-		90	132			180000	2,3
3	30	изо-пропил-дифенилфосфин	-	5	-	0/100/0	180	3,4	100	-	100	-					-18	89100	2,3
4	10	изо-пропил-дифенилфосфин	-	-	2	0/0/100	105	1,4	100	-	-	100	80,5		125			240000	1,8
5	30	три-фенилфосфин	-	5	0,5	0/88,5/11,5	150+60	3,61	97	-	84,6	15,4	62,5		79,8	36,2	-19	198000	2,1
6	30	три-фенилфосфин	-	5	1,5	0/72,1/27,9	150+60	4,36	96,8	-	71,4	28,6	66,0		80,3	39,5	-18	211300	2,0
7	30	Циклогексил-дифенилфосфин	-	5	2,5	0/61,0/39,0	150+60	5,10	99,1	-	59,6	40,4	70,0		106,5	56,3	-18	291500	2,3
8	20	изо-пропил-дифенилфосфин	-	5	1,5	0/72,1/29,9	7+120	4,27	95,1	-	69,3	30,7	76,4		123,6	99,8	-19	288000	1,8
9	20	изо-пропил-дифенилфосфин	-	8	2,0	0/75,5/24,5	18+360	6,6	97,5	-	76,1	23,9	74,4		128,3	103,7	-18	307200	2,2
10	20	трет-бутил-дифенилфосфин	-	8	1,0	0/86/14	45+300	5,9	96,7	-	83,5	16,5	82,5		122,7	99,3	-17	211100	1,9
11	10	изо-пропил-дифенилфосфин	-	5	4,0	0/50,9/49,1	200+300	6,0	96,8	-	50	50	73,7		110,5	77,7	-18	315200	1,7
12	30	изо-пропил-дифенилфосфин	1	4	-	20/80/0	150+120	3,33	97,9	18,5	81,5	-		84,7	119,0		-19	220000	2,1
13	30	изо-пропил-дифенилфосфин	2	3	-	40/60/0	150+120	3,22	97,7	39,1	60,9	-		87,8	124,6		-18	21200	2,2
14	30	изо-пропил-дифенилфосфин	1	3	1	18,9/56,6/24,5	120+150+60	3,34	98,5	19,2	57	23,8	78,5	85,0	~120		-19	306000	2,3
15	30	изо-пропил-дифенилфосфин	0,5	3	0,5	12/72,3/15,7	120+150+60	2,69	95	12,5	72,6	14,9	75,1	83,8	~118		-18	292500	2,2
16	20	Циклогексил-дифенилфосфин	-	5	2,5	0/61/39	18+360+15	4,89	94,9	-	61,4	38,7	68,6		105,5	57,9	-18	245000	2,3
17	20	трет-бутил-дифенилфосфин	-	8	3	0/67,3/32,7	45+300+30	7,18	95,7	-	71	29	81,0			119,5	-18	236300	2,2

(а): условия полимеризации: в Примерах 5-7 сначала добавляли изопрен, а затем бутадиен; в Примерах 8-11 сначала бутадиен, а затем изопрен; в Примерах 12,13 сначала пентадиен, а затем изопрен; в Примерах 14,15 сначала пентадиен, затем изопрен и, наконец, бутадиен; в Примерах 16,17 сначала бутадиен, затем изопрен и, наконец, снова бутадиен; температура полимеризации 25°C.

(b): содержание синдиотактических триад [(rr) %] в полибутадиеновом блоке с синдиотактической 1,2-структурой, определенное с помощью ^{13}C ЯМР-анализа;

(с): содержание синдиотактических триад [(rr) %] в полипентадиеновом блоке с синдиотактической 1,2-структурой, определенное с помощью анализа температуры плавления ^{13}C ЯМР;

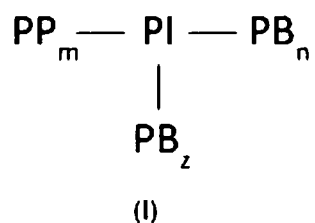
(d): температура плавления;

(е): температура кристаллизации;

(f): температура стеклования.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стереоблок-сополимеры изопрена общей формулы (I)



где:

- PI представляет собой полиизопреновый блок с чередующейся 1,4-цис/3,4-структурой;

- PV представляет собой полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой, в котором содержание 1,2-звеньев составляет $\geq 80\%$;

- PP представляет собой полипентадиеновый блок с синдиотактической 1,2-структурой, в котором содержание 1,2-звеньев составляет $\geq 90\%$;

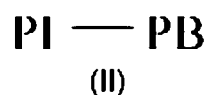
- m, n и z могут быть равны 1 или равны 0 в соответствии со следующими условиями:

- m и n могут быть одновременно или альтернативно равны 1;

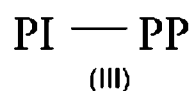
- если m равно 1, то z равно 0;

- если n равно 1, z может быть равно 1 или равно 0.

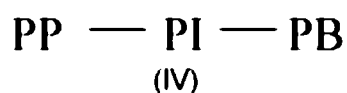
2. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, где m равно 0, n равно 1 и z равно 0, имеющие общую формулу (II)



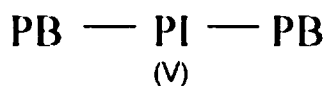
3. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, где m равно 1, а n и z равны 0, имеющие общую формулу (III)



4. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, где m равно 1, n равно 1 и z равно 0, имеющие общую формулу (IV)



5. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, где m равно 0, n равно 1 и z равно 1, имеющие общую формулу (V)



6. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полиизопреновый блок присутствует в молярном количестве от 10 до 90%.

7. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что индекс полидисперсности составляет от 1,5 до 2,3.

8. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полиизопреновый блок имеет температуру стеклования (T_g) от -10°C до -30°C .

9. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полиизопреновый блок является аморфным при комнатной температуре.

10. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полибутадиеновый блок имеет температуру стеклования (T_g) от -10°C до -24°C .

11. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полибутадиеновый блок имеет температуру плавления (T_m) от 70°C до 140°C .

12. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полибутадиеновый блок имеет температуру кристаллизации (T_c) от 55°C до 130°C .

13. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полибутадиеновый блок имеет содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ от 15% до 90%.

14. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полипентадиеновый блок имеет температуру стеклования (T_g) от -12°C до -25°C .

15. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полипентадиеновый блок имеет температуру плавления (T_m) от 80°C до 160°C .

16. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полипентадиеновый блок имеет температуру кристаллизации (T_c) от 60°C до 135°C .

17. Стереоблок-сополимеры изопрена по п. 1, отличающиеся тем, что указанный полипентадиеновый блок имеет содержание синдиотактических триад $[(rr)\%]$ от 15% до 90%.

18. Способ получения стереоблок-сополимера изопрена по одному или нескольким предшествующим пунктам, включающий в себя следующие этапы:

а) проведение полной стереоспецифичной полимеризации первого мономера, выбранного из изопрена, пентадиена и бутадиена, в присутствии каталитической системы, полученной из дихлорида кобальта, фосфина общей формулы (VI)

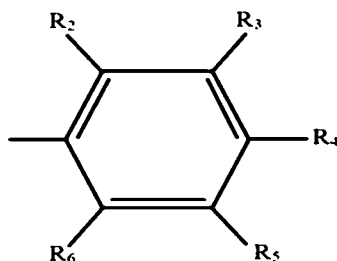


где $m = 0, 1, 2$ и $n = 1, 2, 3$ и где;

- P представляет собой трехвалентный фосфор;

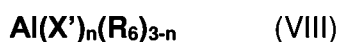
- R выбран из группы, состоящей из линейного или разветвленного C₁-C₂₀ алкила; C₃-C₃₀ циклоалкила; предпочтительно линейного или разветвленного C₁-C₁₅ алкила; C₄-C₁₅ циклоалкила, более предпочтительно изопропила, трет-бутила, цикlopентила, циклогексила;

- Ph представляет собой фенильную группу формулы (VII)



VII

где R₂, R₃, R₄ и R₅ независимо выбраны из группы, состоящей из H, C₁-C₆ алкила; и сокатализатор выбран из соединений алюминия общей формулы (VIII)

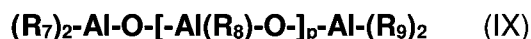


где n = 0, 1, 2 и где

- X' представляет собой атом галогена, выбранный из группы, состоящей из хлора, брома, йода, фтора:

- R₆ выбран из группы, состоящей из линейного или разветвленного C₁-C₂₀ алкила, циклоалкила, арила, всех необязательно замещенных одним или несколькими атомами кремния или германия;

или общей формулы (IX)



где p представляет собой целое число от 0 до 1000 и где

- R₇, R₈ и R₉ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, хлора, брома, йода, фтора, линейного или разветвленного C₁-C₂₀ алкила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия, циклоалкила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия, арила, необязательно замещенного одним или несколькими атомами кремния или германия;

так, чтобы получить первый стереоблок, состоящий из звеньев указанного первого мономера;

b) в присутствии указанного первого стереоблока проведение полной стереоспецифичной полимеризации второго мономера, отличного от указанного первого мономера, выбранного из изопрена, пентадиена и бутадиена, при условии, что, если указанный первый мономер состоит из бутадиена или пентадиена, то указанный второй мономер состоит из изопрена, так, чтобы получить второй стереоблок, состоящий исключительно из звеньев указанного второго мономера, в котором указанный второй стереоблок соединен с указанным первым стереоблоком в единственной точке соединения;

с) в присутствии указанных первого и второго стереоблоков, в которых указанный второй стереоблок состоит из изопрена, необязательно проведение полной стереоспецифичной полимеризации третьего мономера, выбранного из пентадиена или бутадиена, с получением третьего стереоблока, состоящего исключительно из звеньев указанного третьего мономера, при этом указанный третий стереоблок соединен с указанным вторым стереоблоком в единственной точке соединения; за исключением пентадиена в качестве третьего стереоблока, когда указанный первый стереоблок состоит из пентадиеновых звеньев;

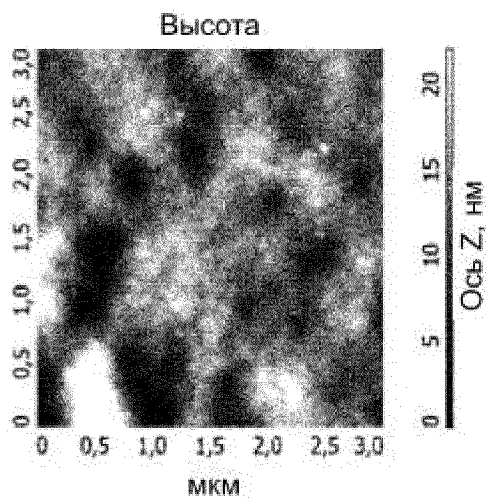
где на указанных этапах b) и с) указанную полимеризацию проводят в присутствии той же самой каталитической системы, что и на указанном этапе а).

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что указанный сокатализатор представляет собой алюминоксан.

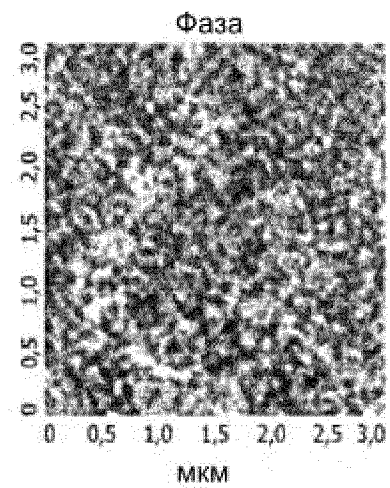
20. Способ по п. 18, отличающийся тем, что указанный сокатализатор представляет собой метилалюминоксан.

21. Способ по любому из п.п. 18-20, отличающийся тем, что его проводят в присутствии инертного органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из насыщенных алифатических углеводородов, предпочтительно бутана, пентана, гексана, гептана и их смесей; насыщенных циклоалифатических углеводородов, предпочтительно циклопентана, циклогексана и их смесей; моноолефинов, предпочтительно 1-бутена, 2-бутена и их смесей; ароматических углеводородов, предпочтительно бензола, толуола, ксилола и их смесей; галогенированных углеводородов, предпочтительно метилхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, перхлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, хлорбензола, бромбензола, хлортолуола и их смесей.

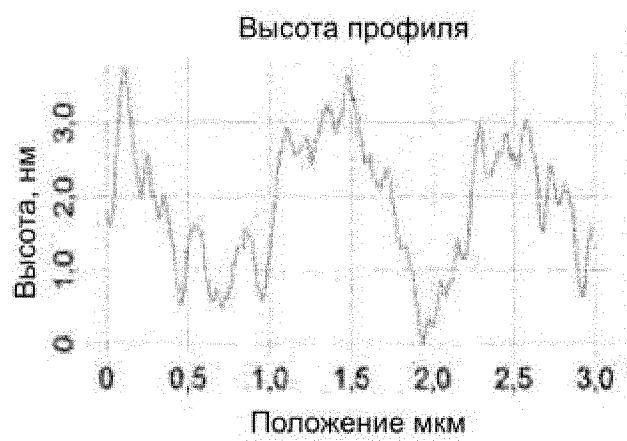
22. Способ по любому из п.п. 18-21, отличающийся тем, что его проводят при температуре от -70°C до $+120^{\circ}\text{C}$, предпочтительно от -20°C до $+100^{\circ}\text{C}$.



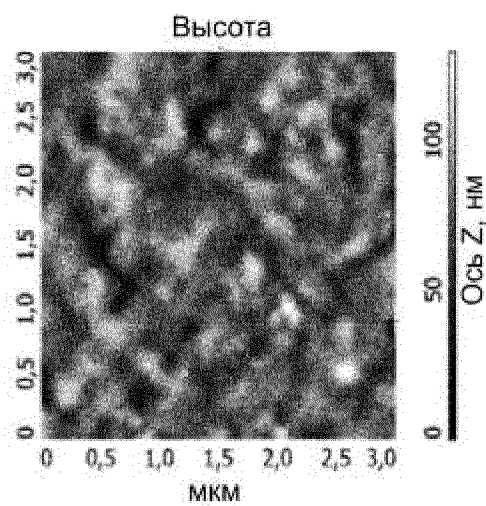
Фиг.1а



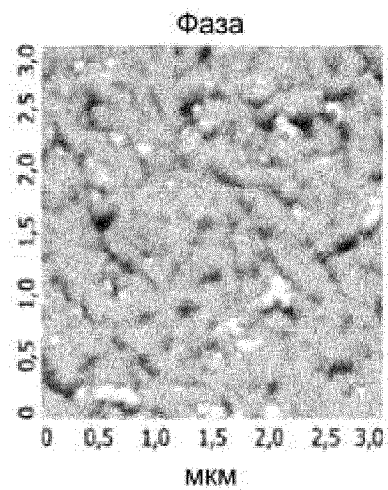
Фиг.1b



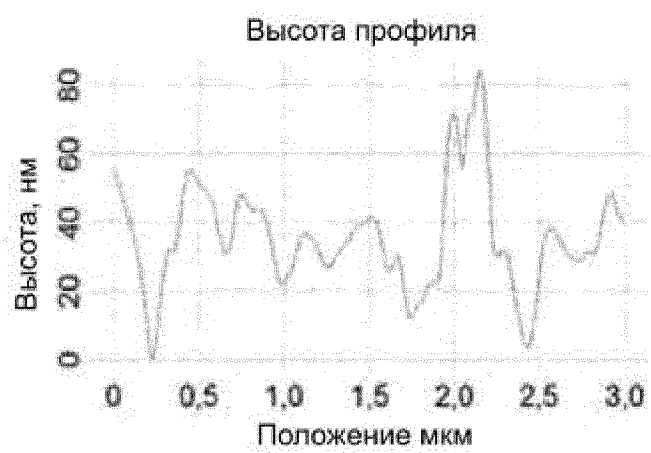
Фиг.1с



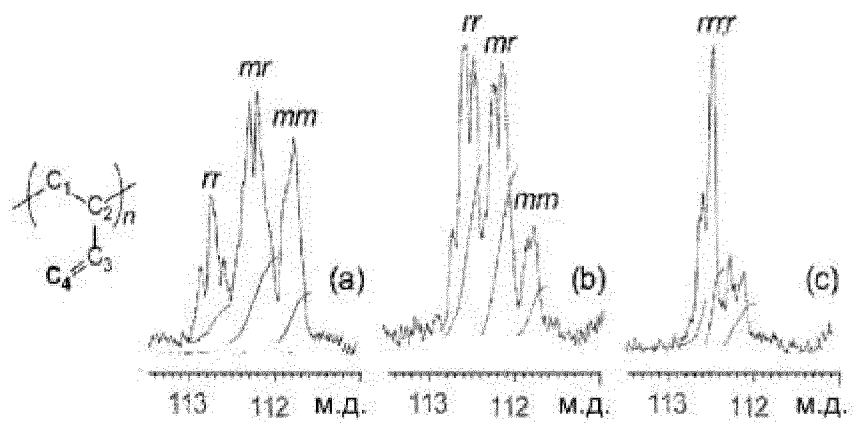
Фиг. 2а



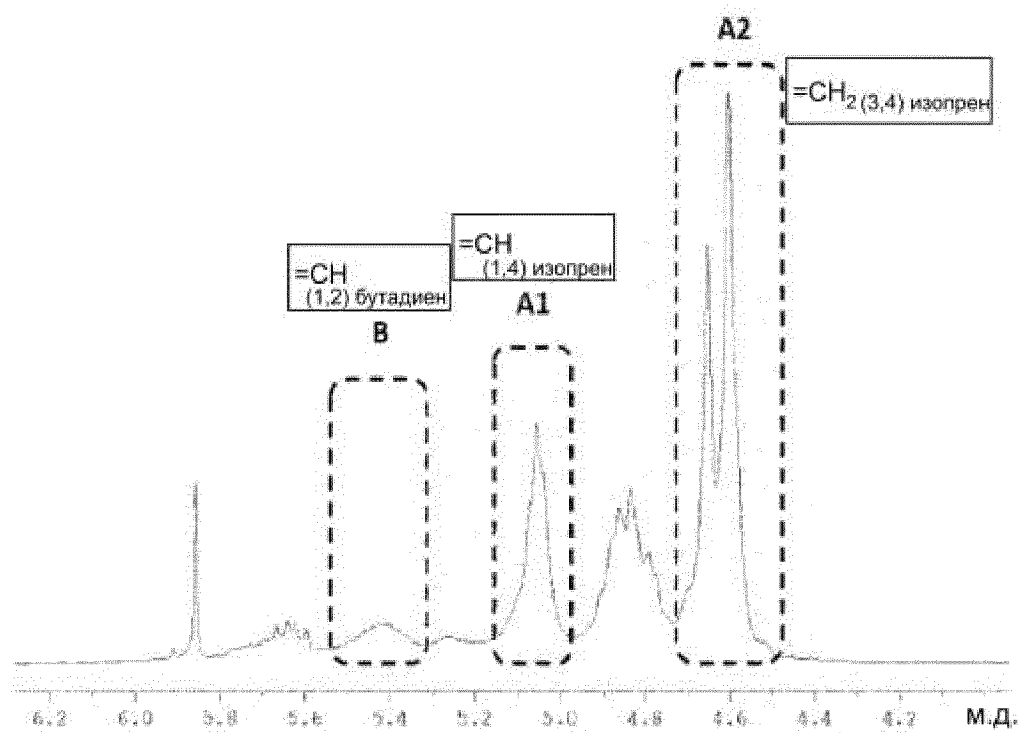
Фиг. 2b



Фиг. 2с

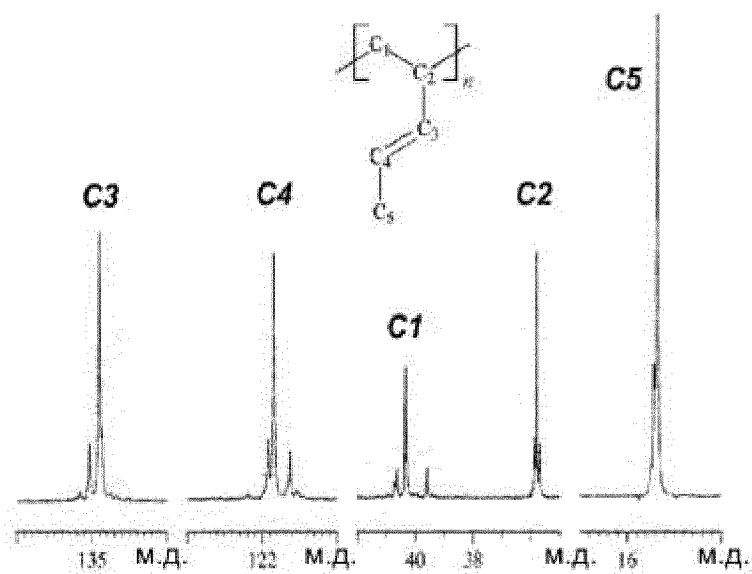


Фиг. 3

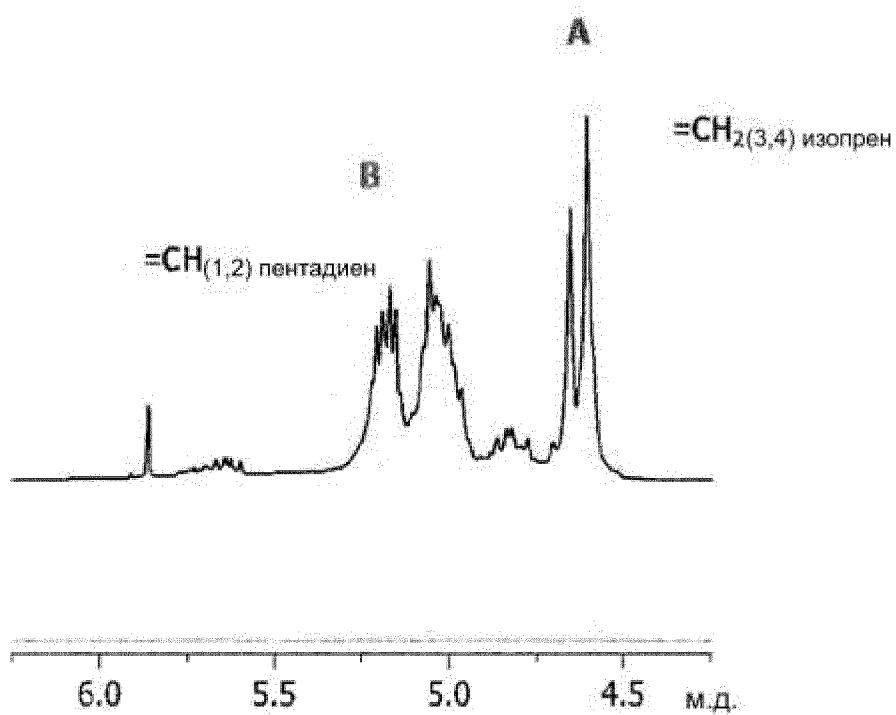


$$\%B = [B / (B + A1 + A2/2)] \times 100$$

Фиг. 4

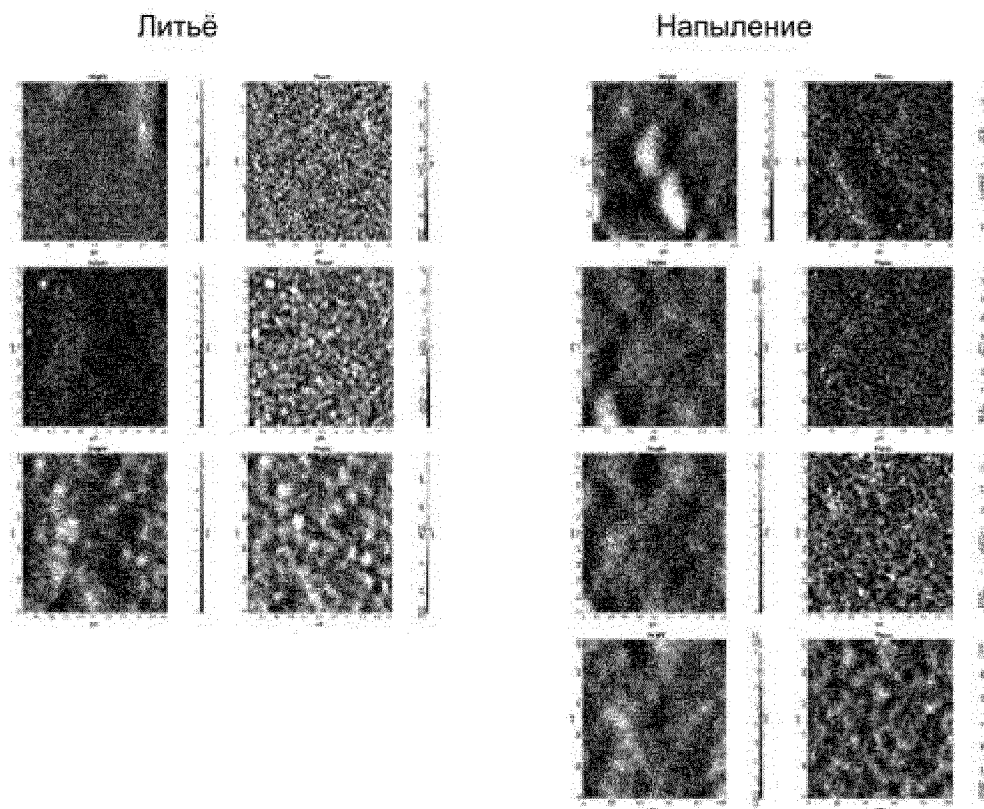


Фиг. 5

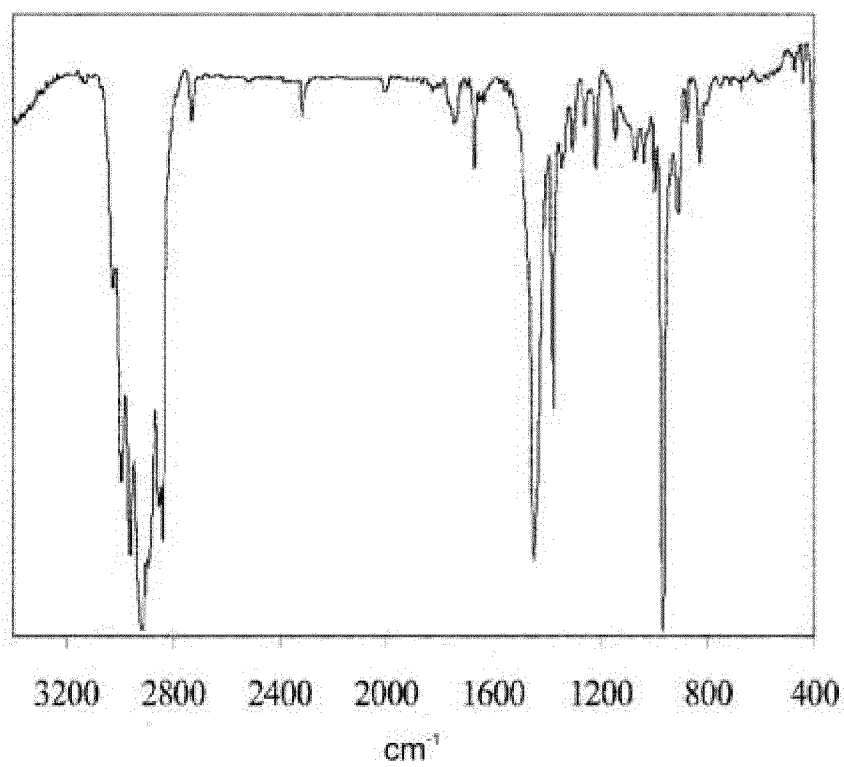


$$\%I = [A/(A+B)] \times 100$$

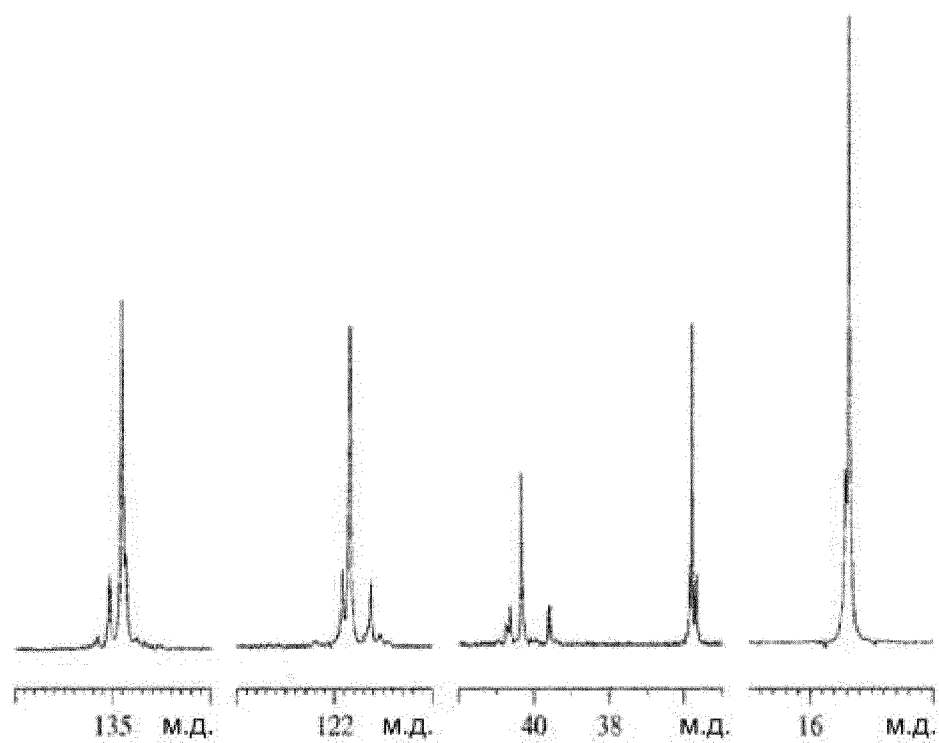
Фиг. 6



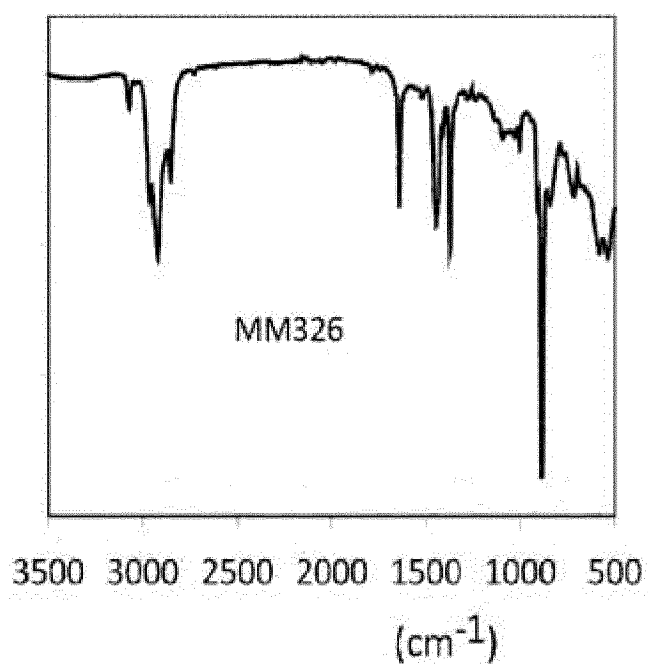
Фиг. 7



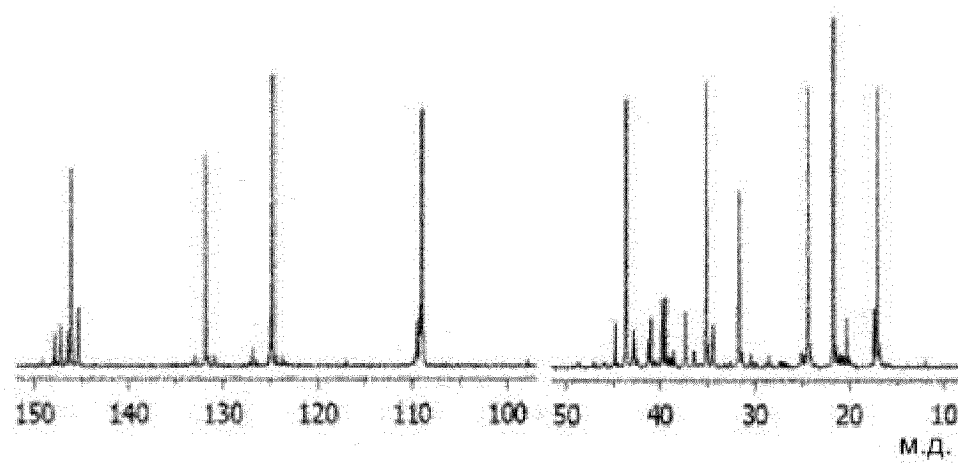
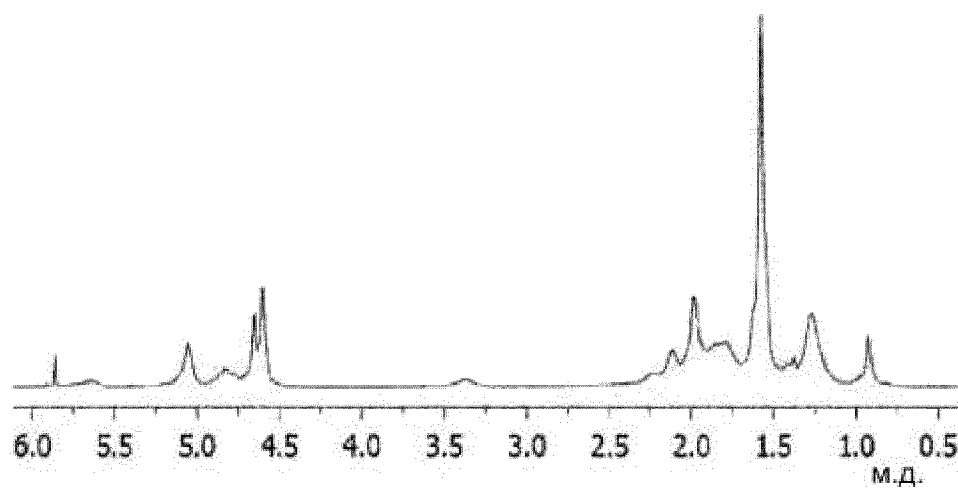
Фиг. 8



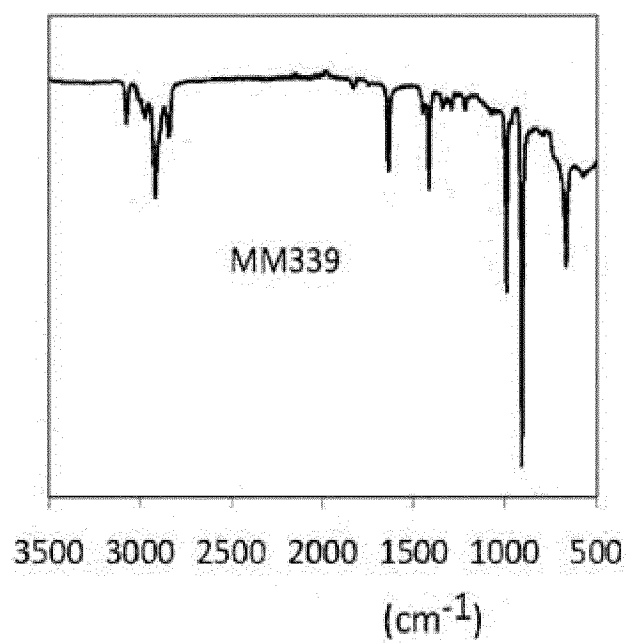
Фиг. 9а-9б



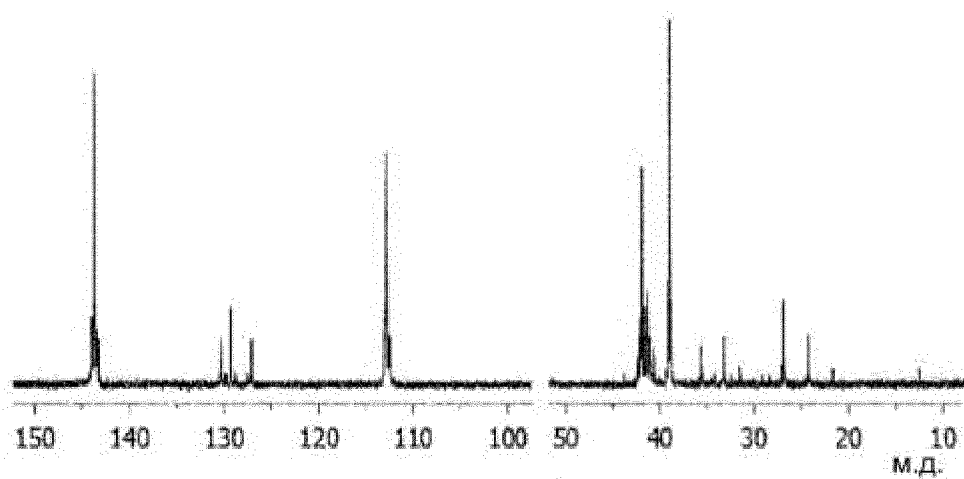
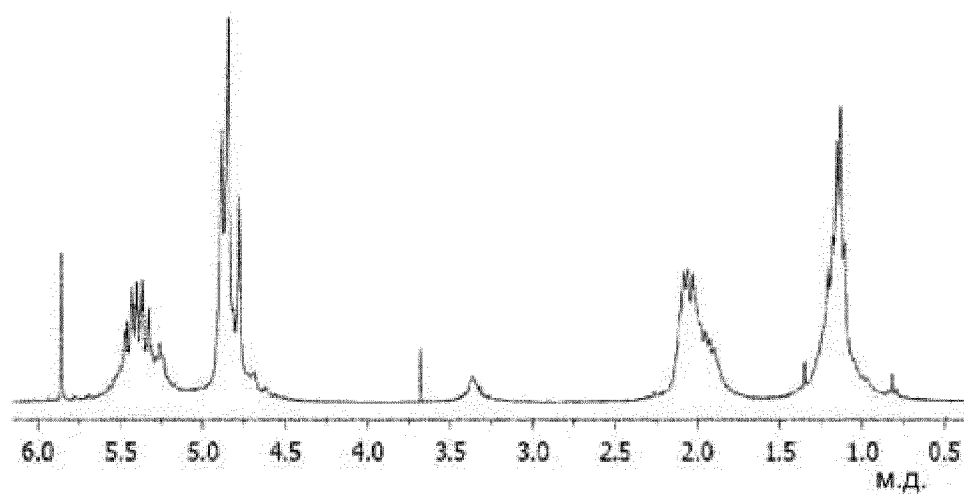
Фиг. 10



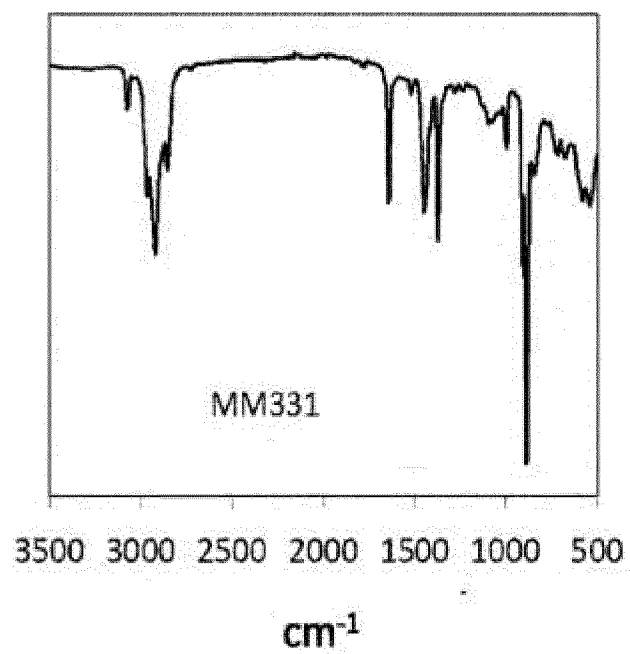
Фиг. 11a-11b



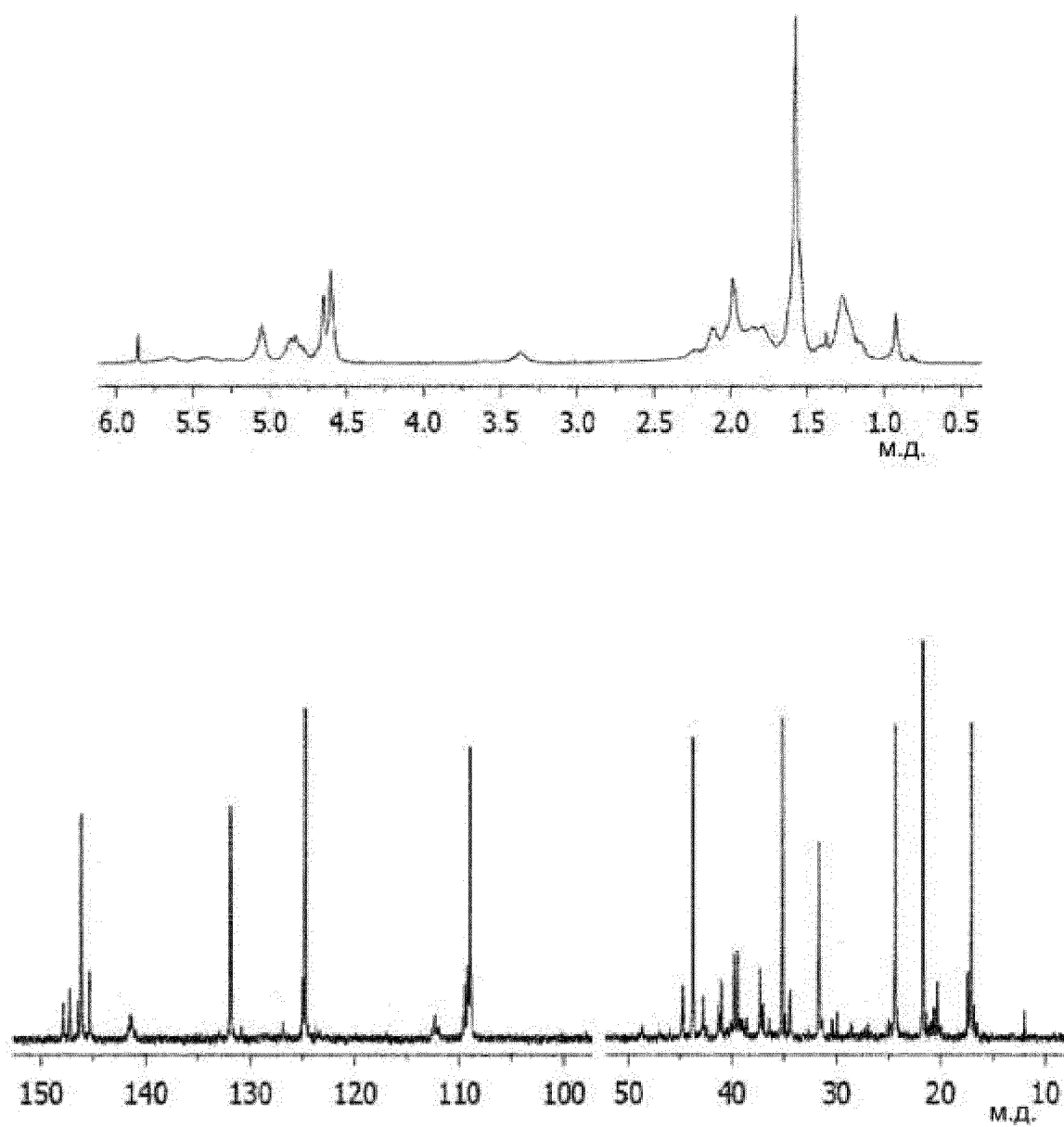
Фиг. 12



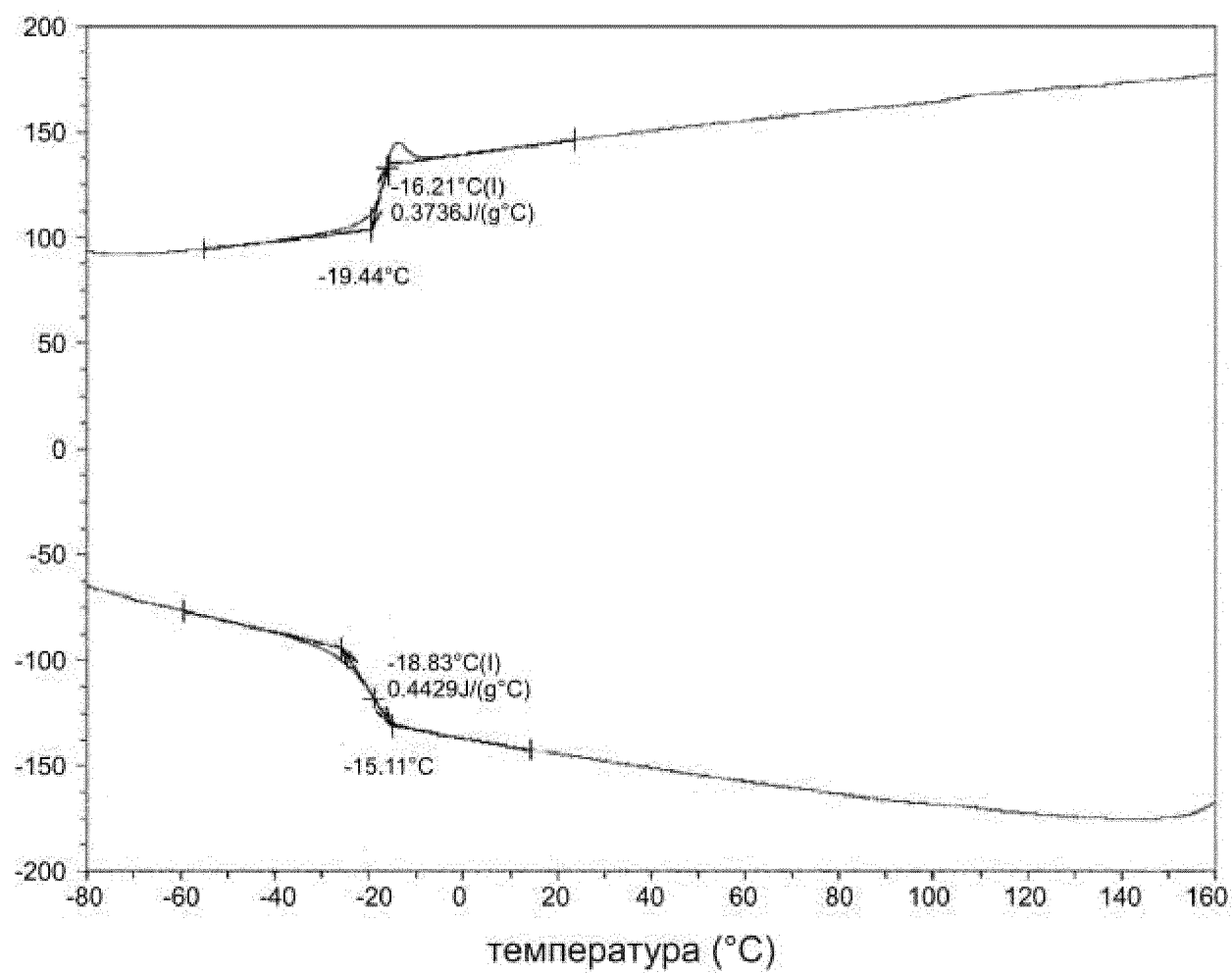
Фиг. 13a-13b



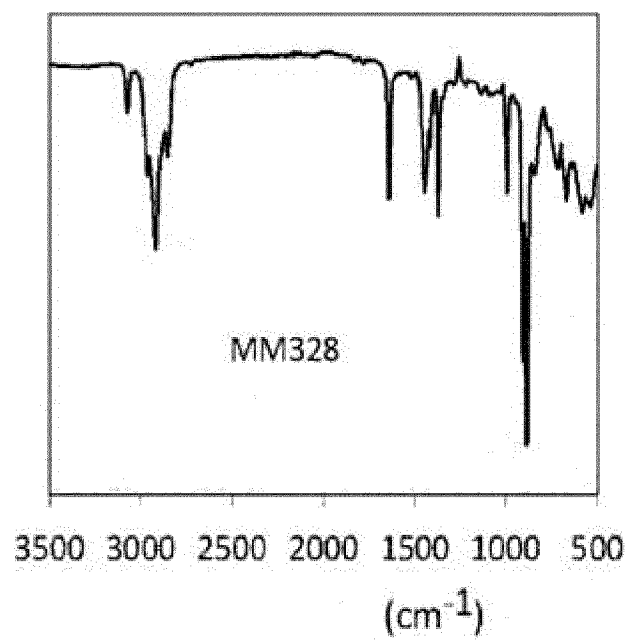
Фиг. 14



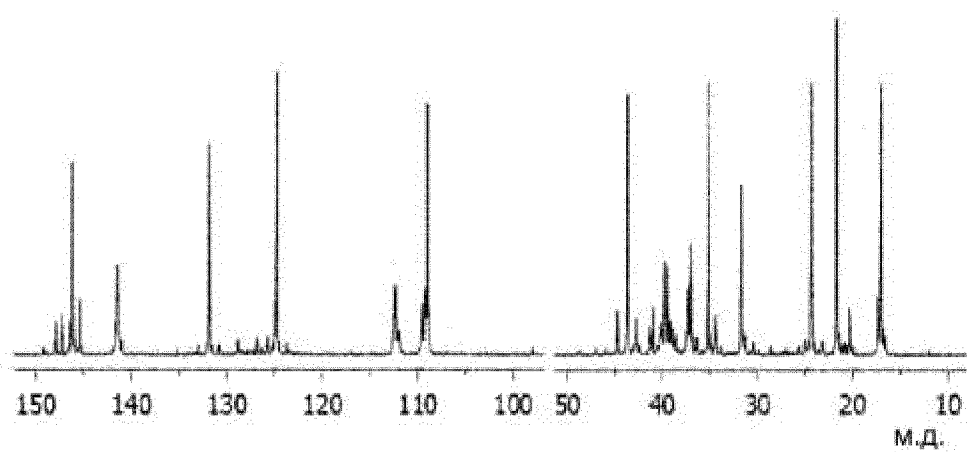
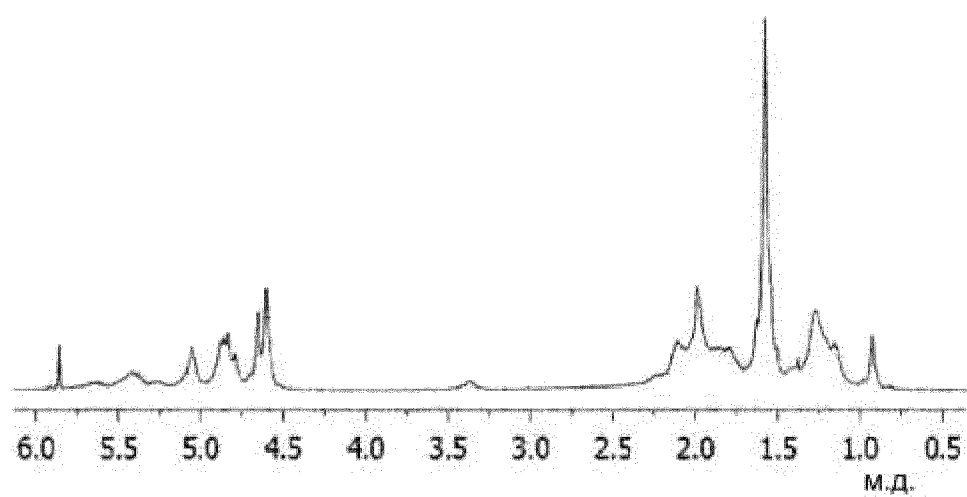
Фиг. 15а-15b



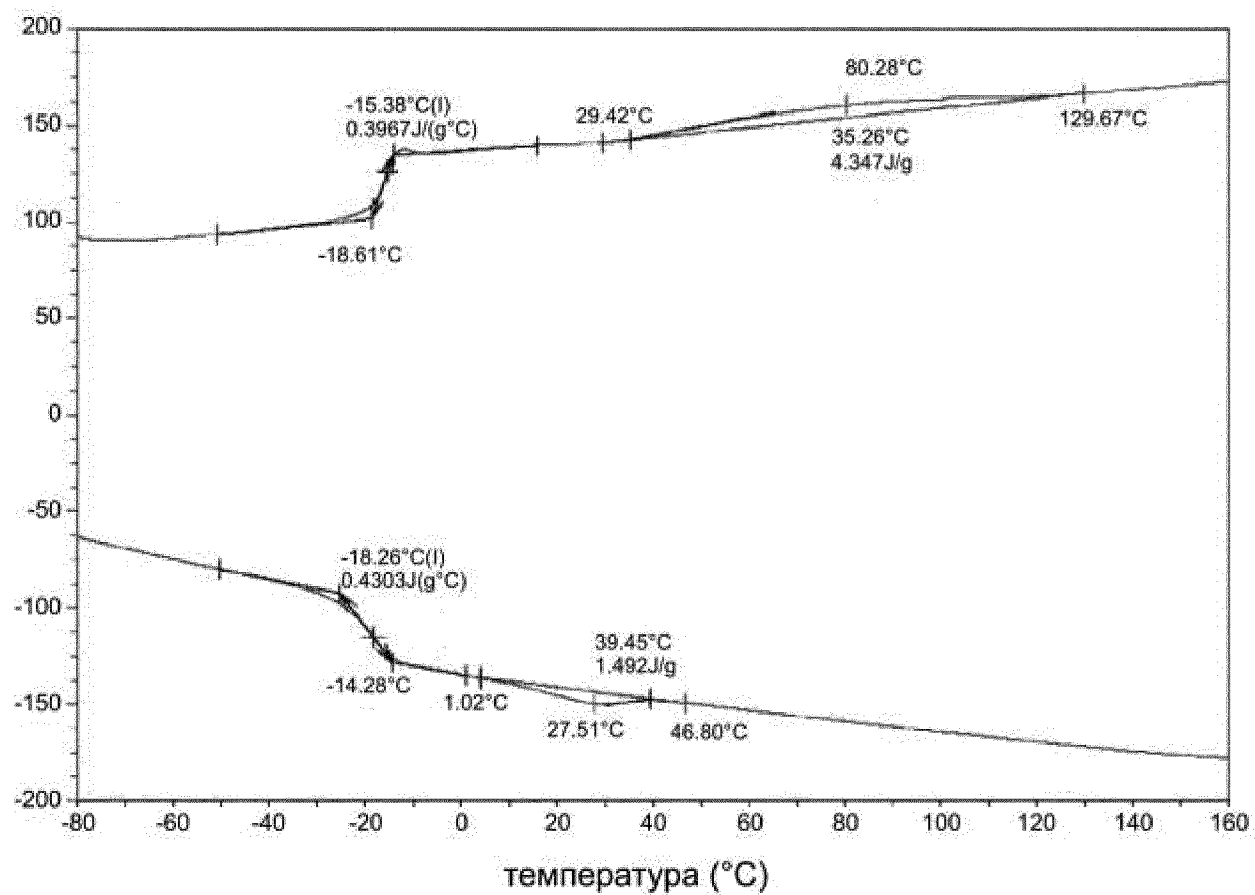
Фиг. 16



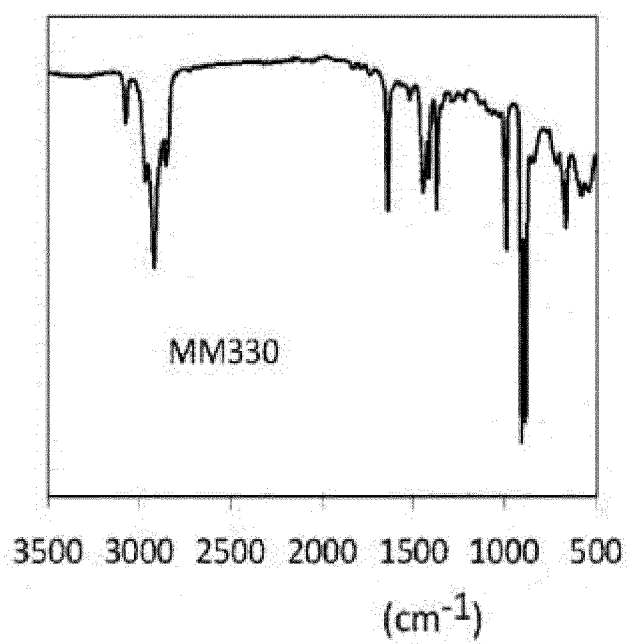
Фиг. 17



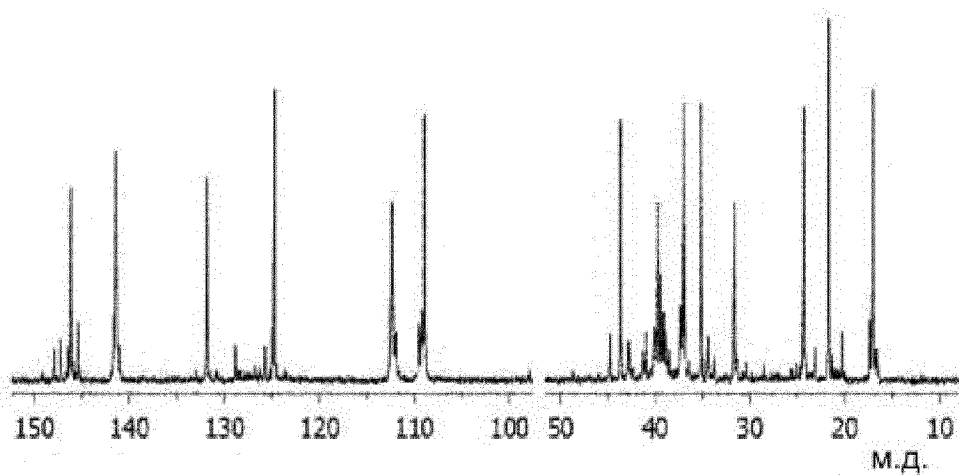
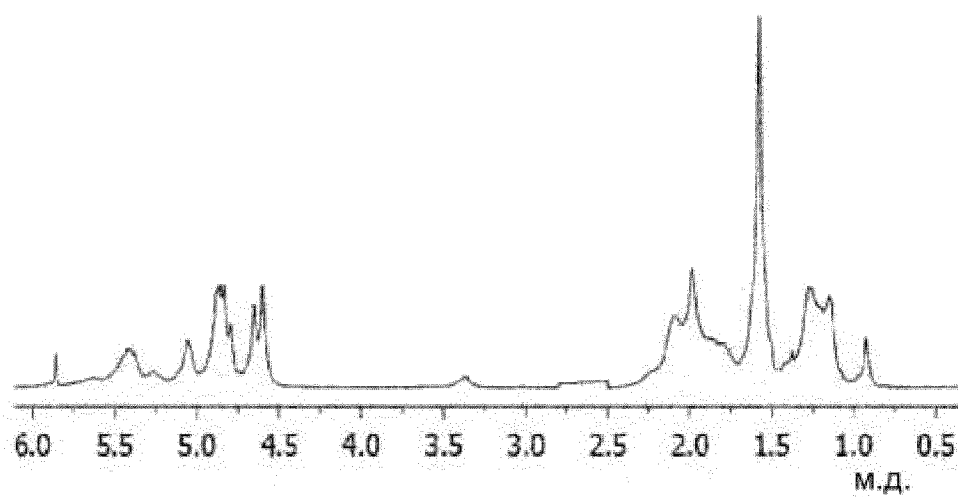
Фиг. 18а-18b



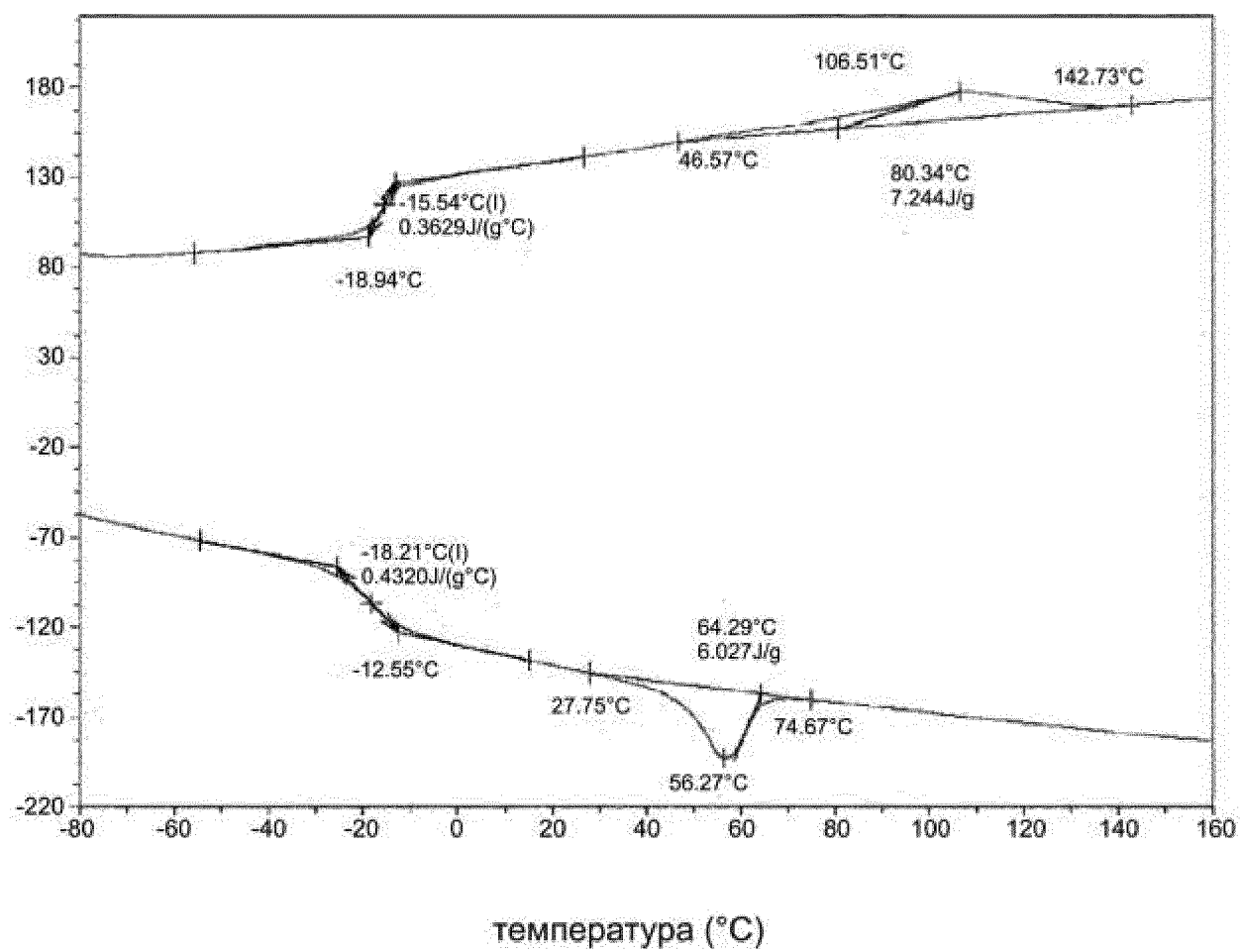
Фиг. 19



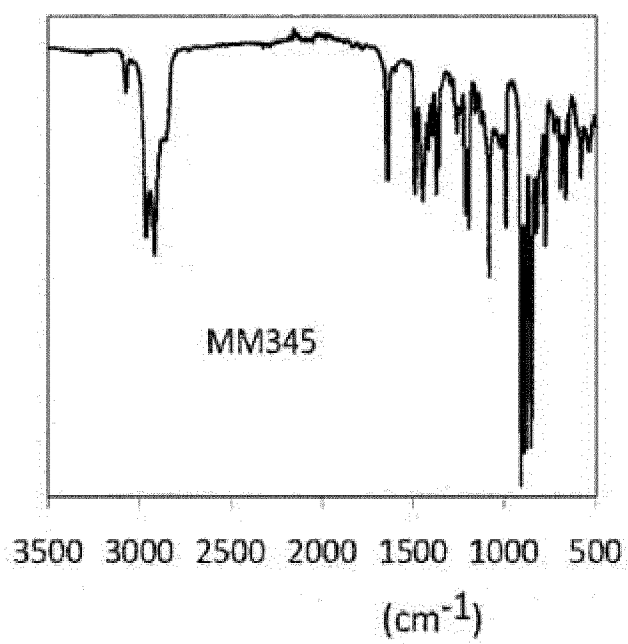
Фиг. 20



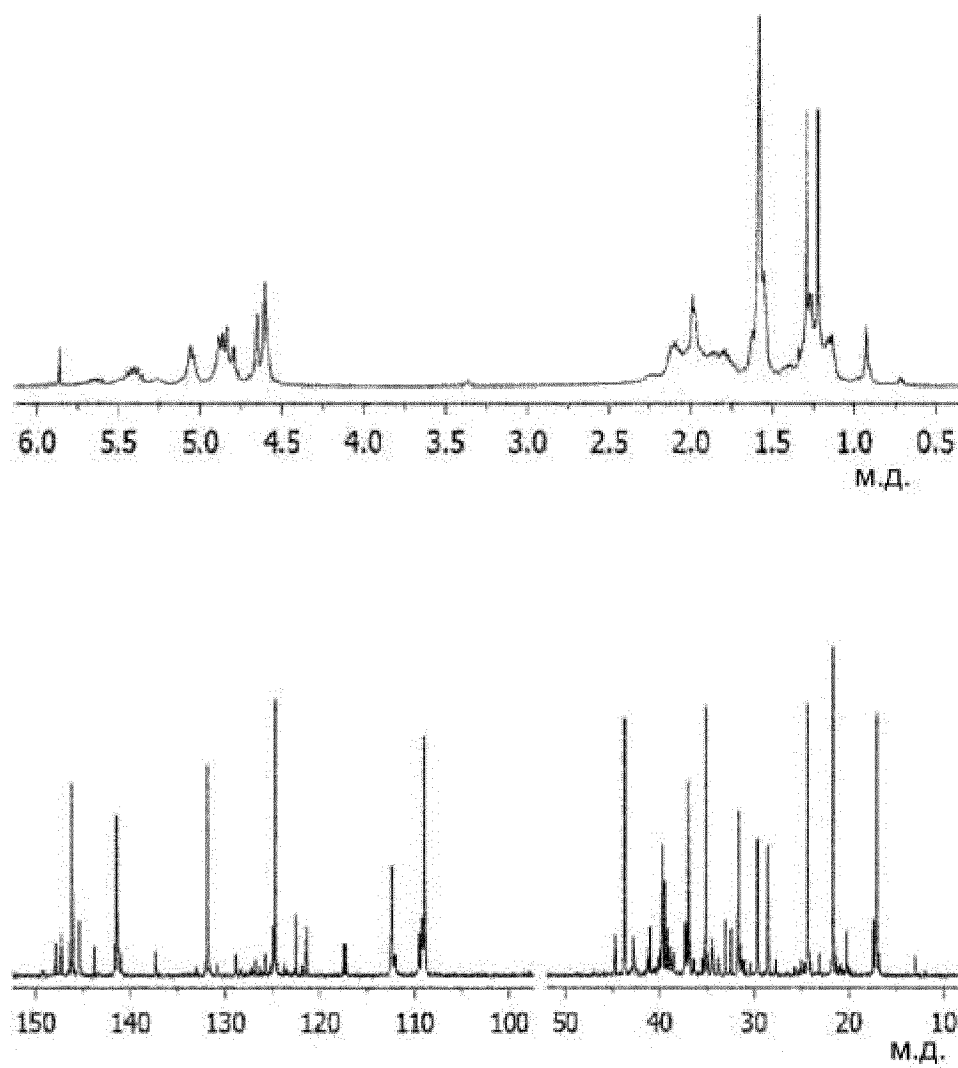
Фиг. 21а-21б



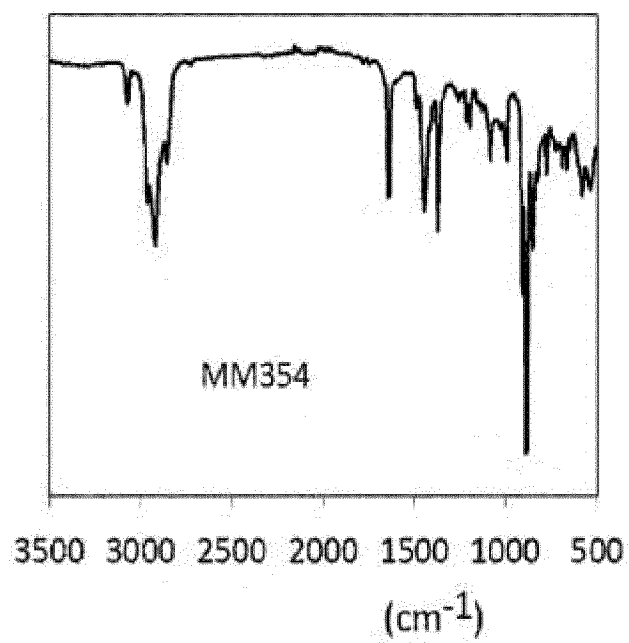
Фиг. 22



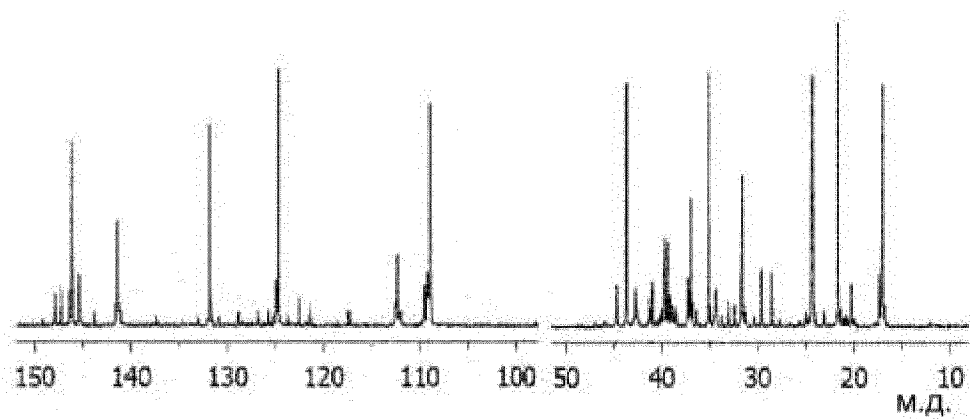
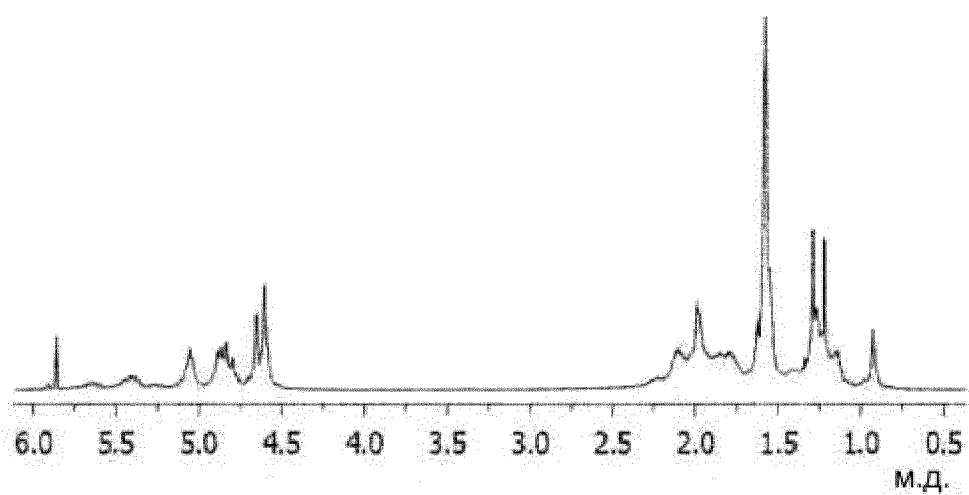
Фиг. 23



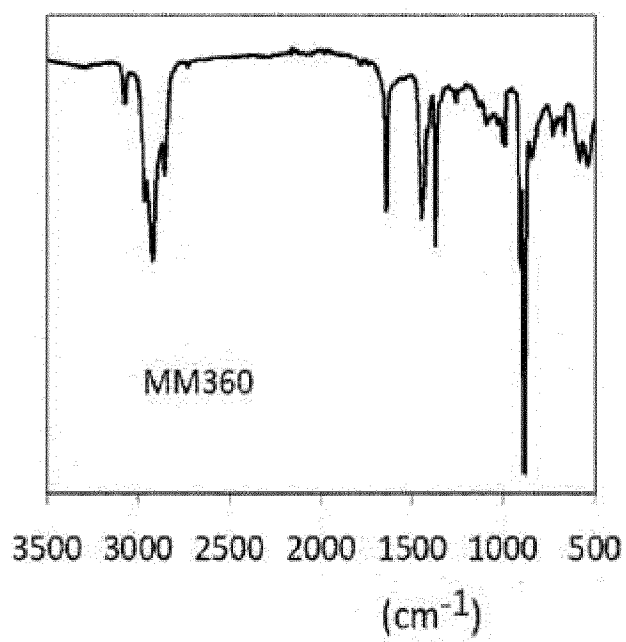
Фиг. 24а-24b



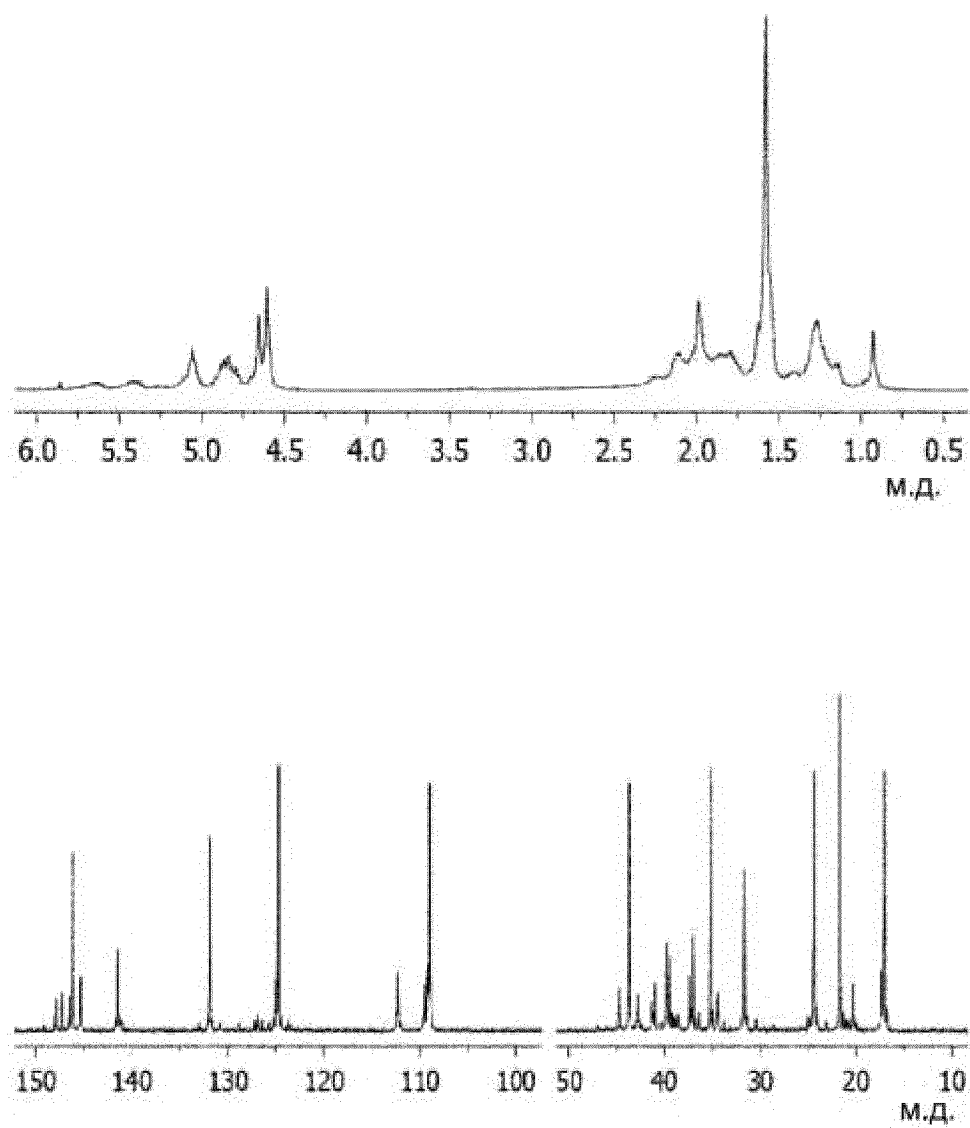
Фиг. 25



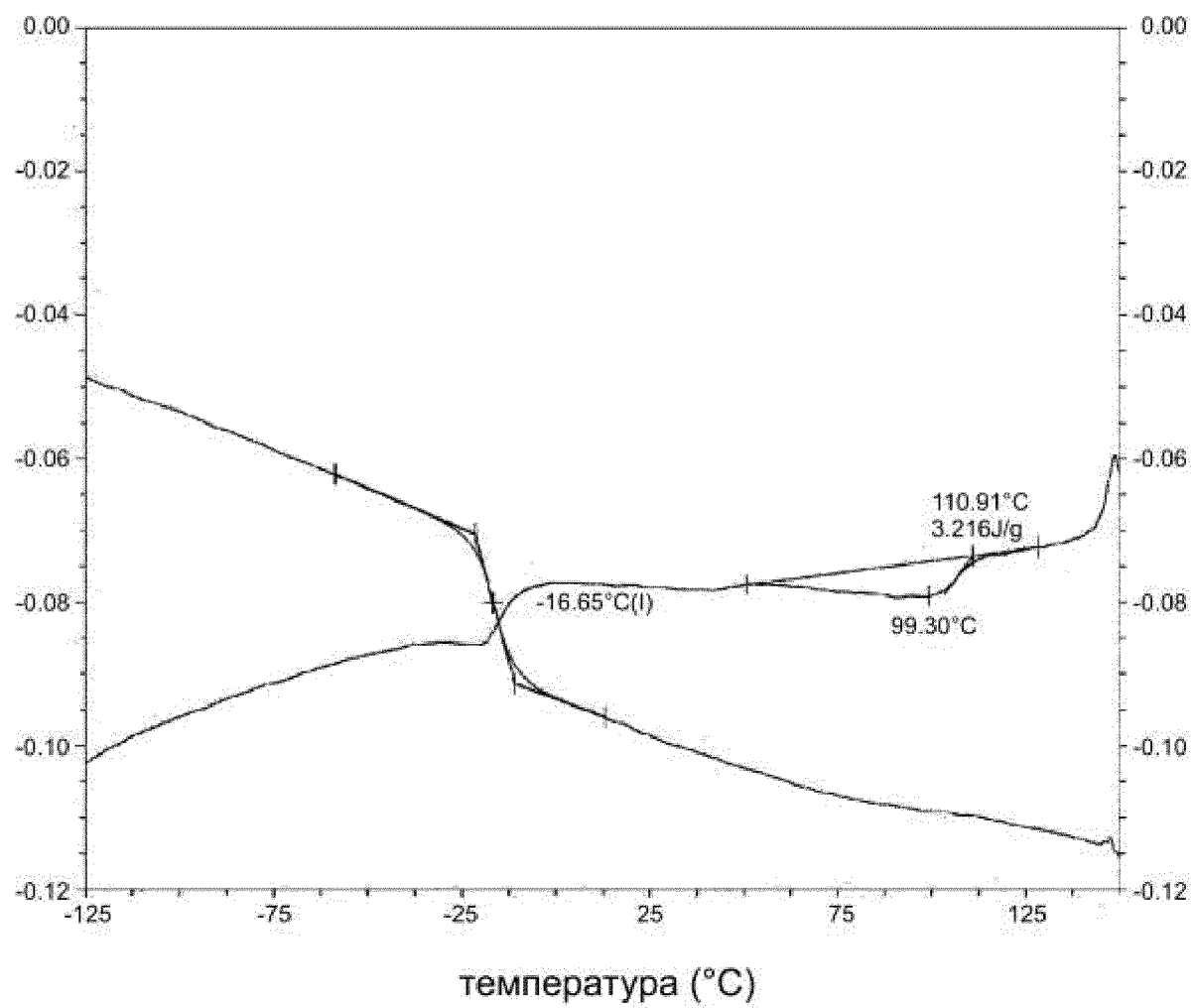
Фиг. 26а-26b



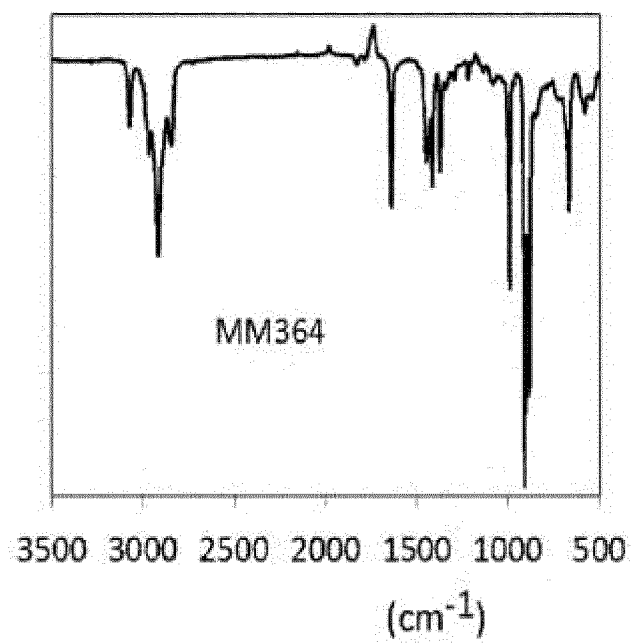
Фиг. 27



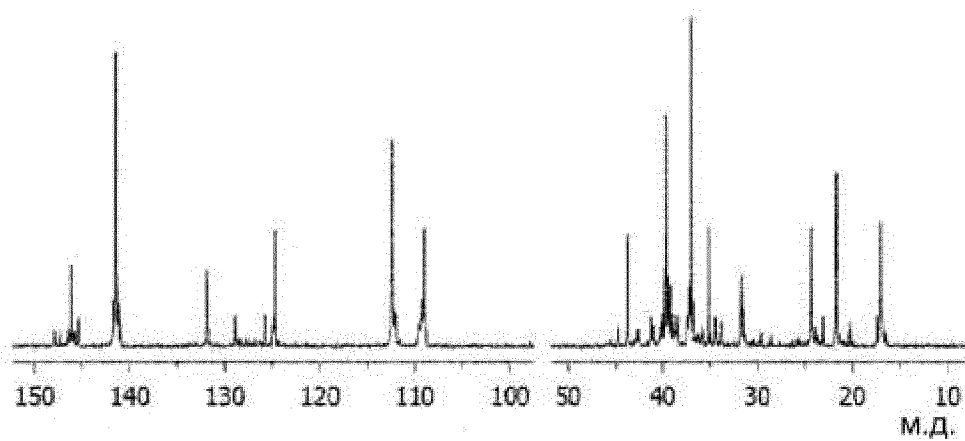
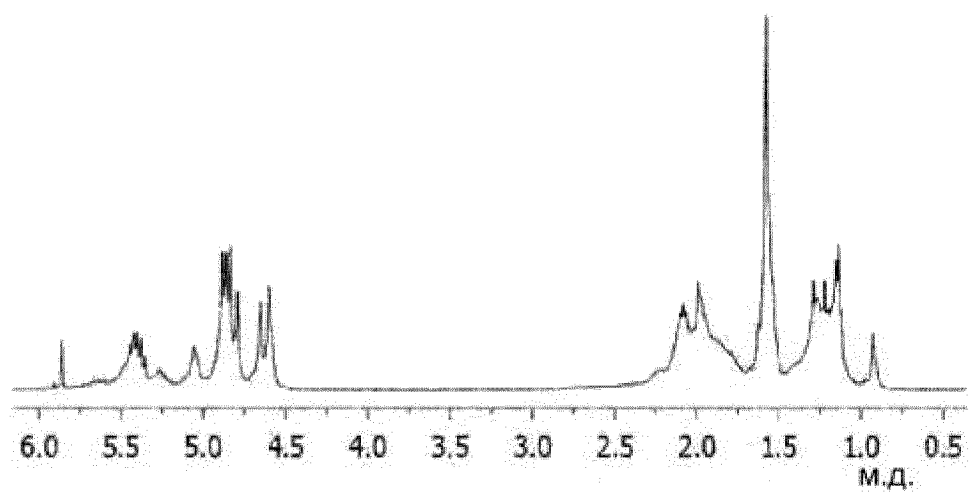
Фиг. 28а-28b



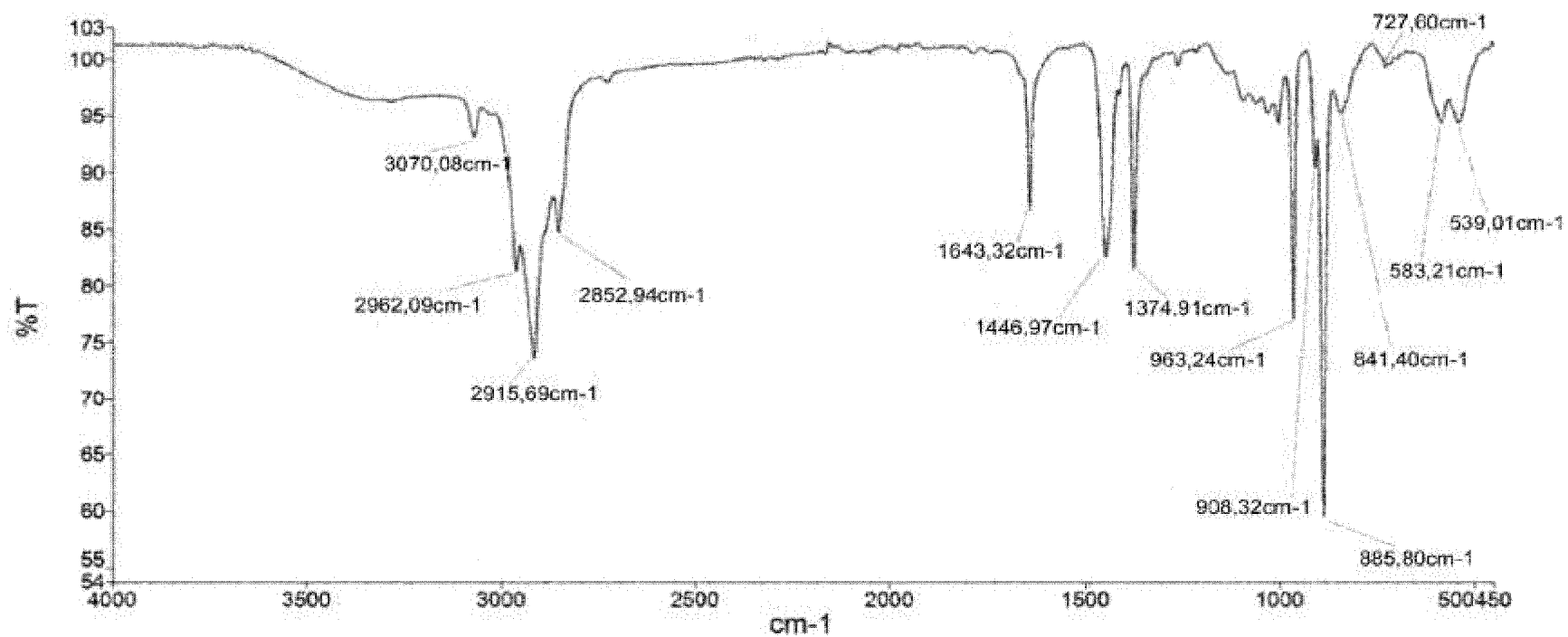
Фиг. 29



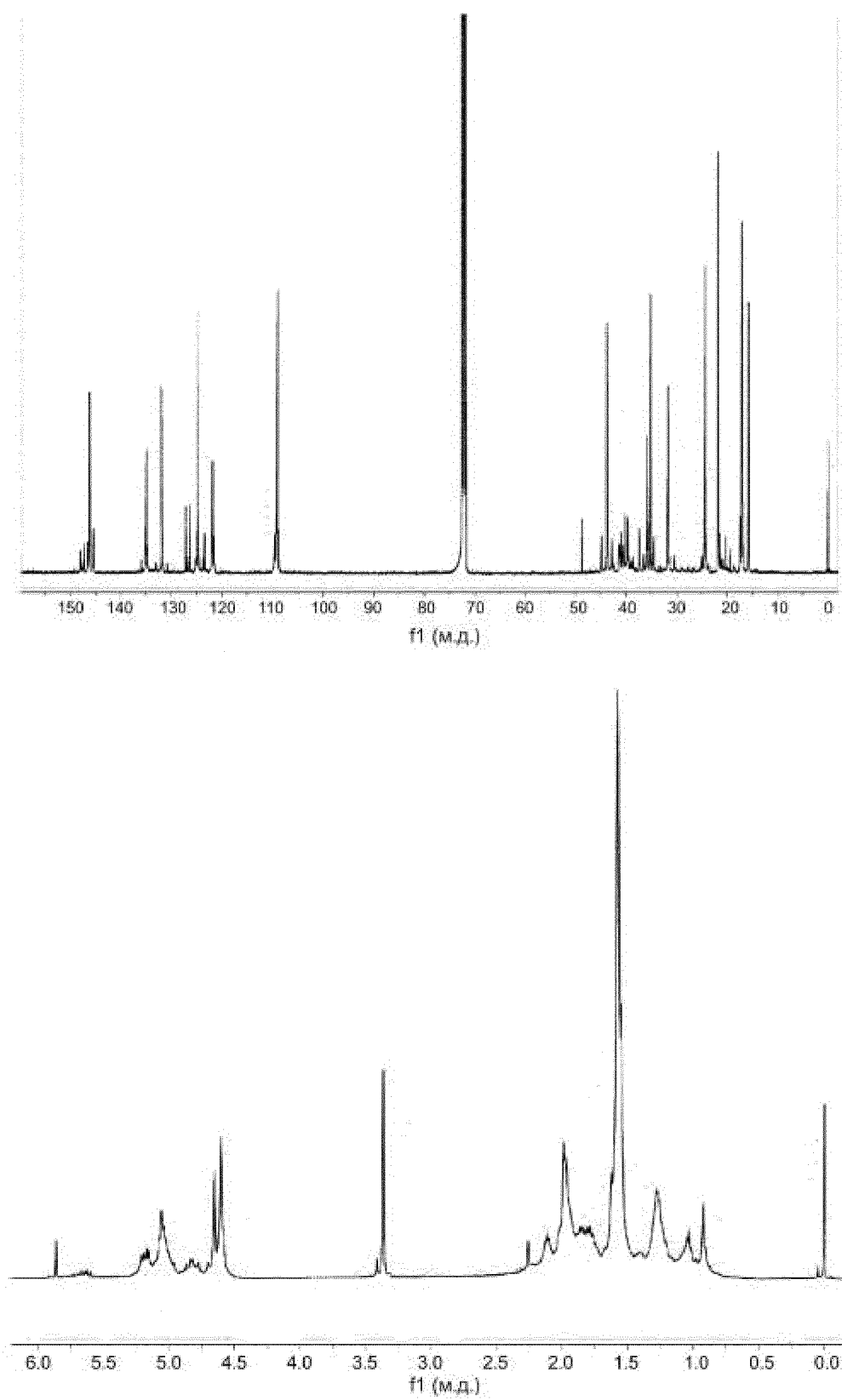
Фиг. 30



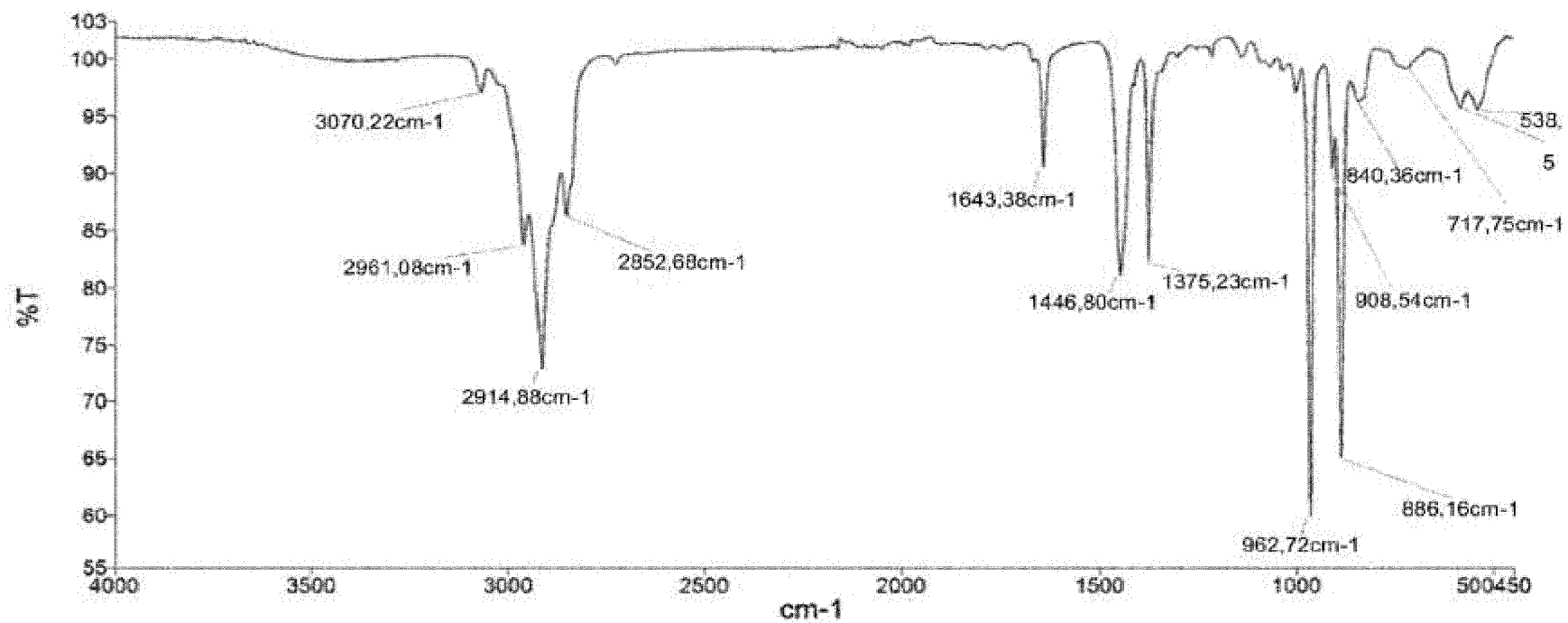
Фиг. 31а-31b



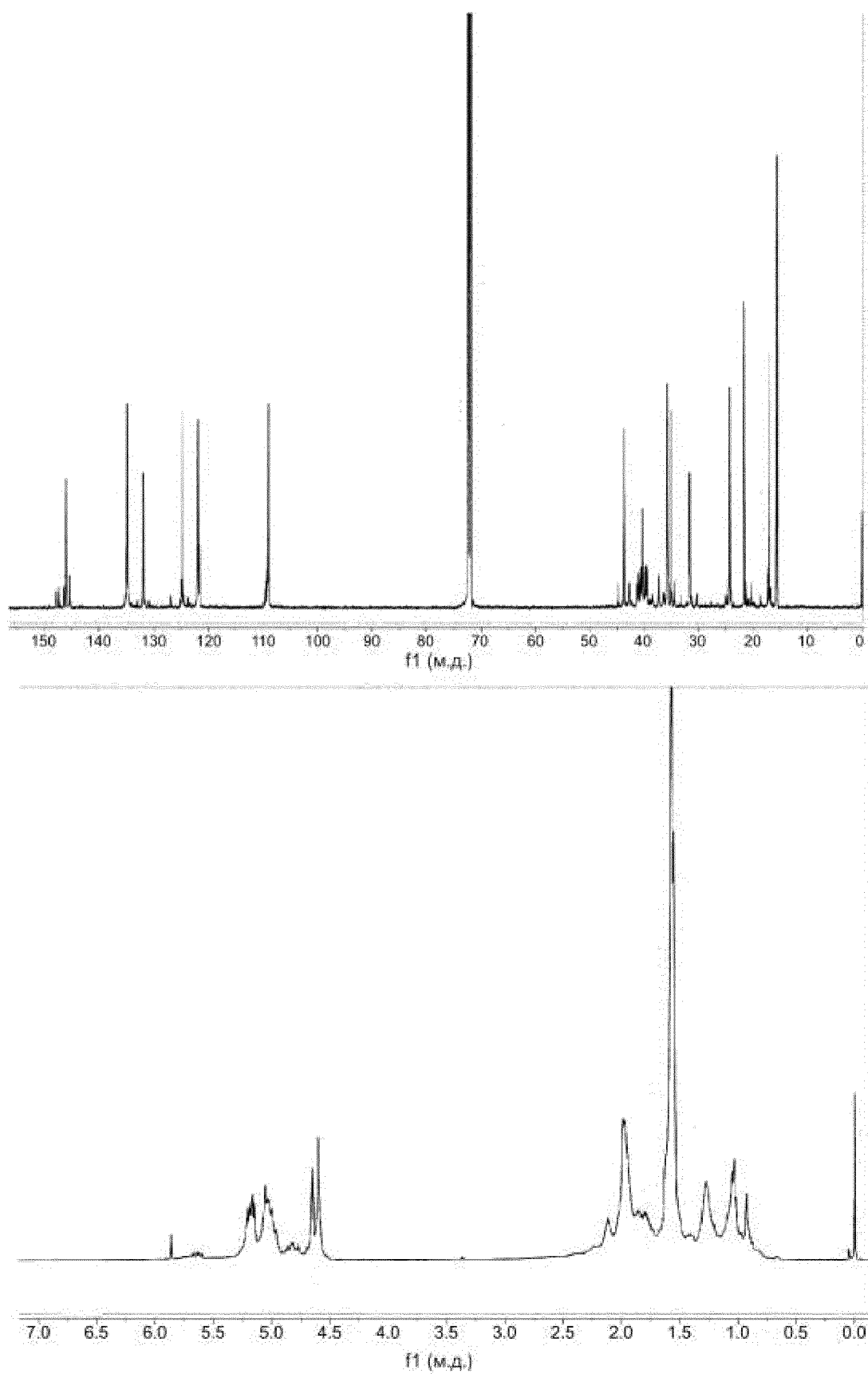
Фиг. 32



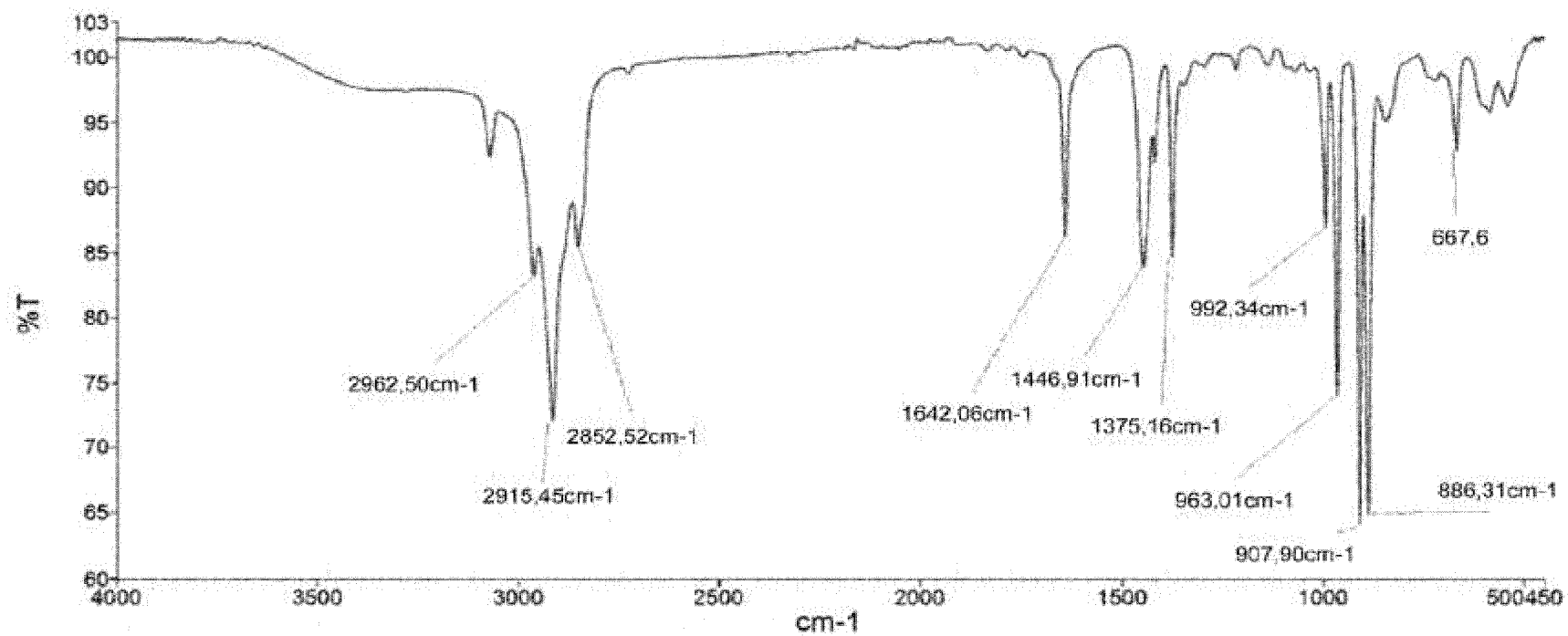
Фиг. 33а-33б



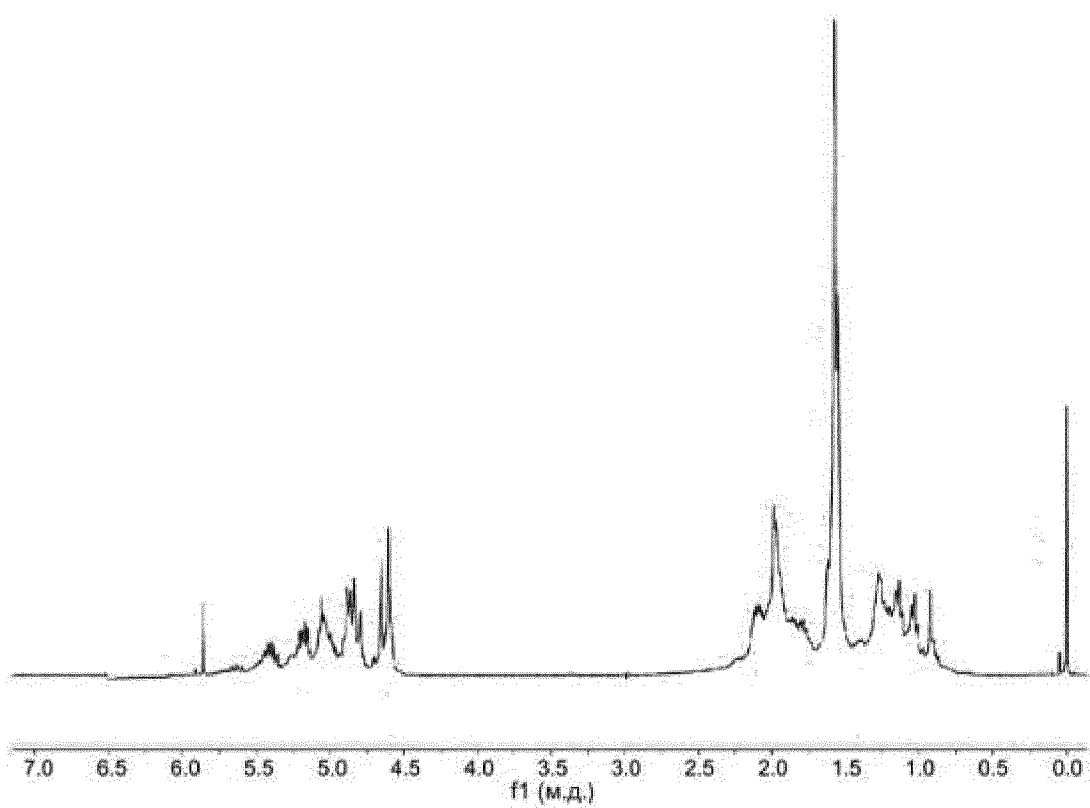
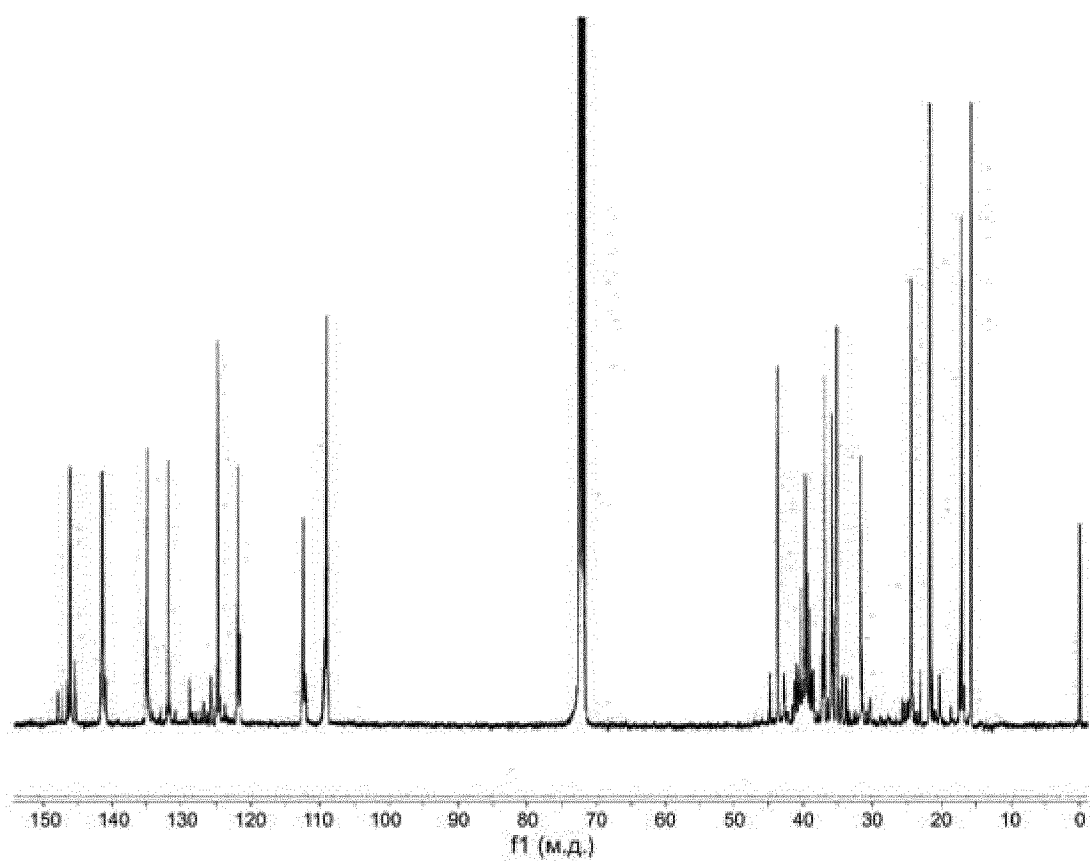
Фиг. 34



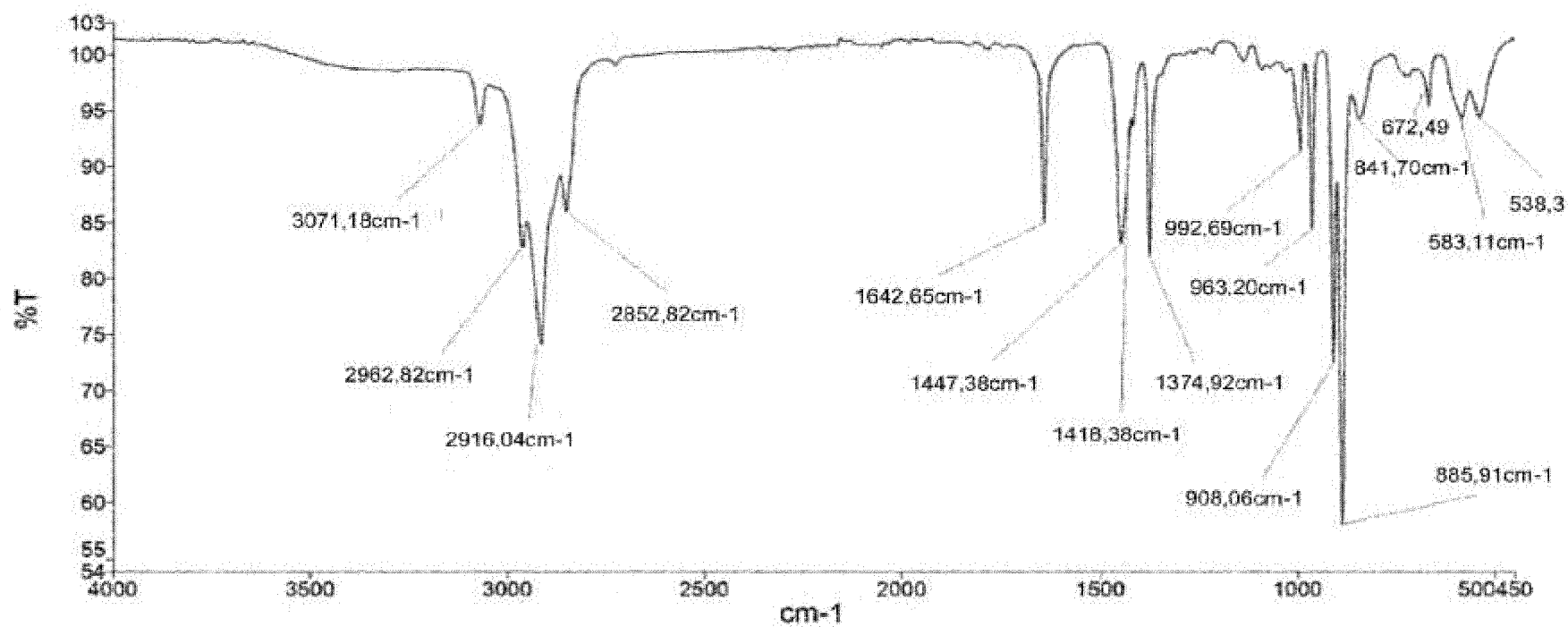
Фиг. 35а-35b



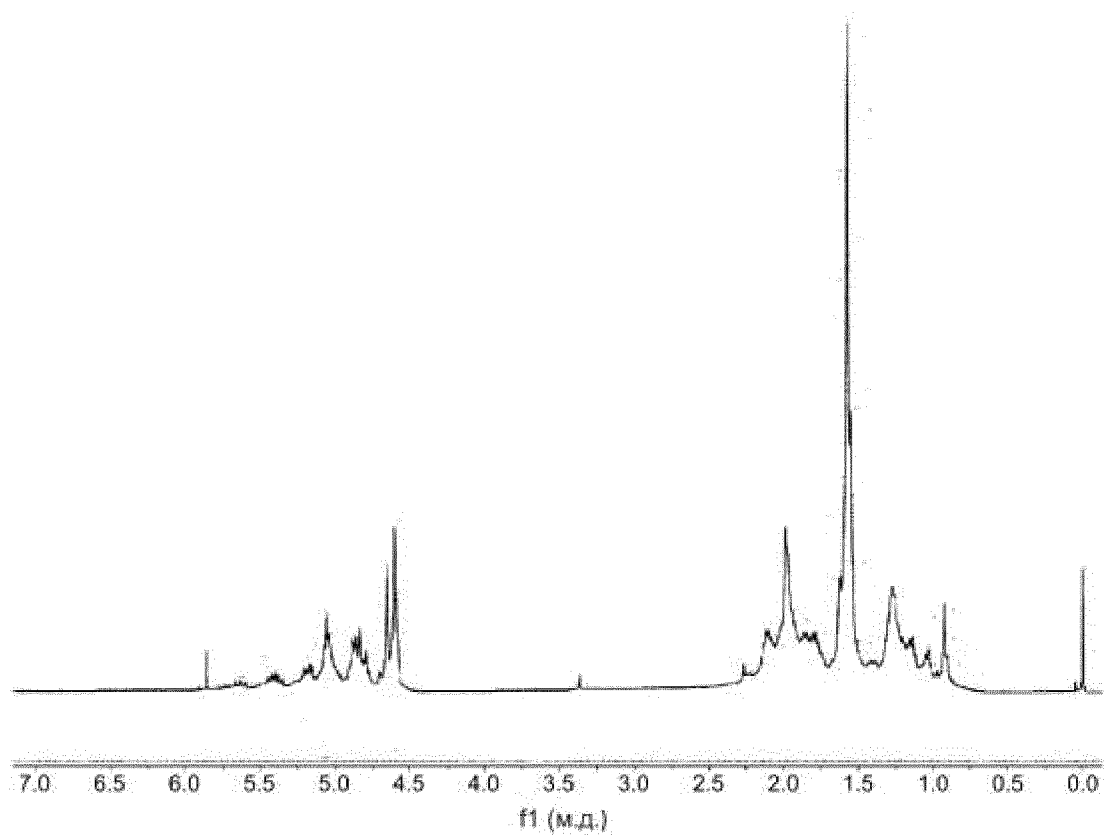
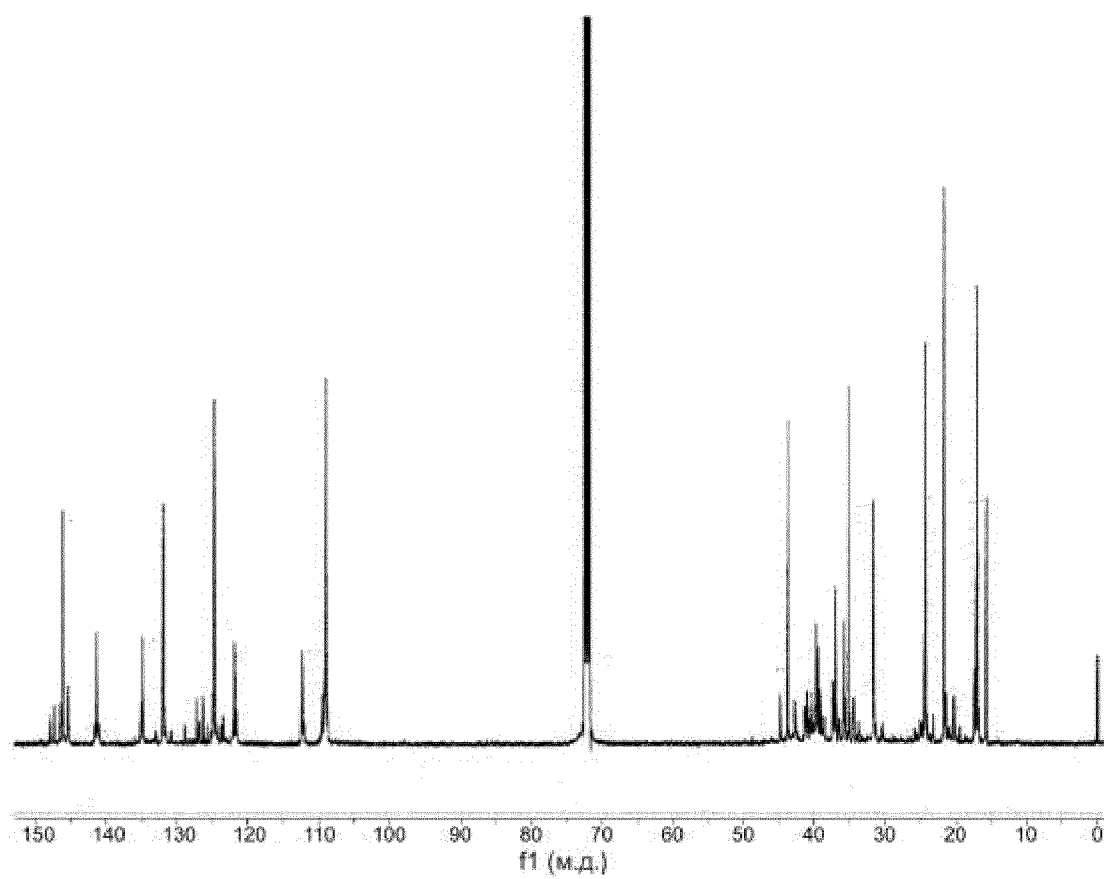
Фиг. 36



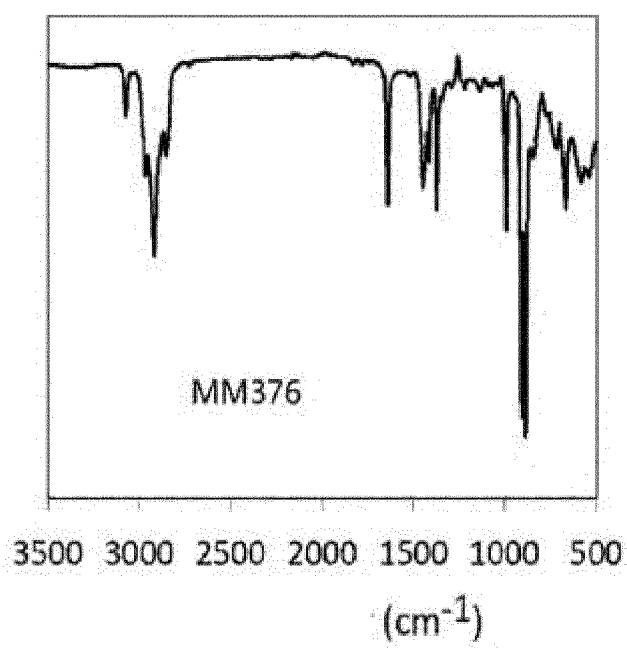
Фиг. 37а-37b



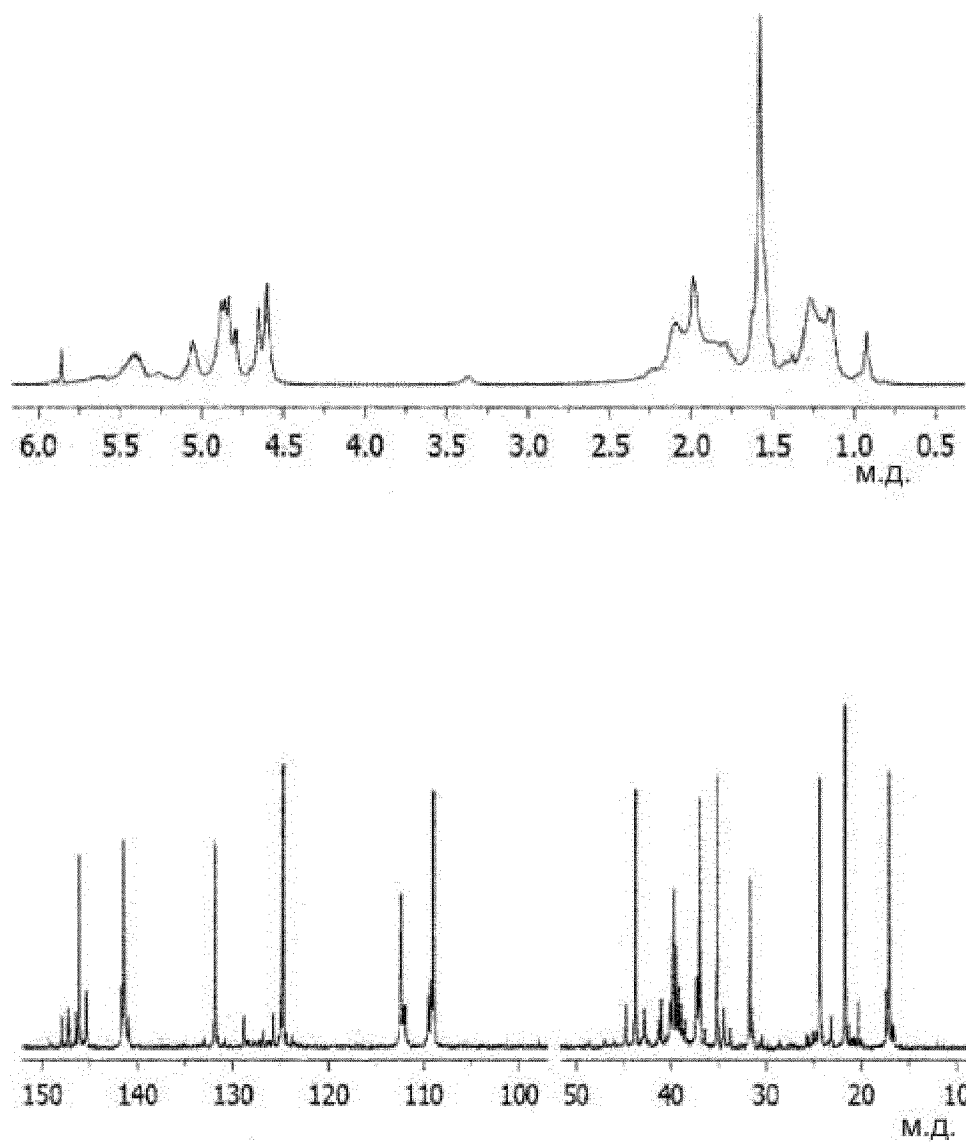
Фиг. 38



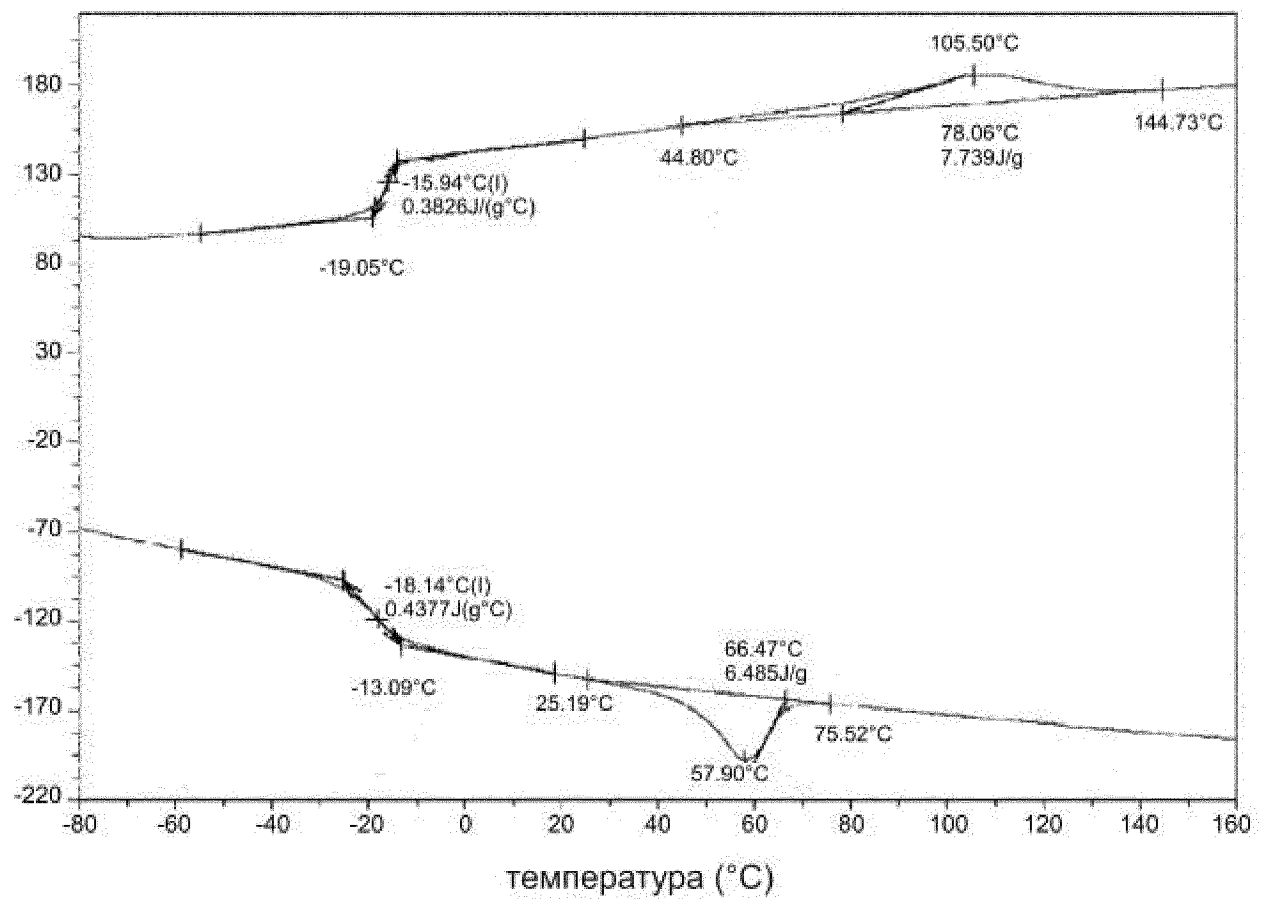
Фиг. 39а-39b



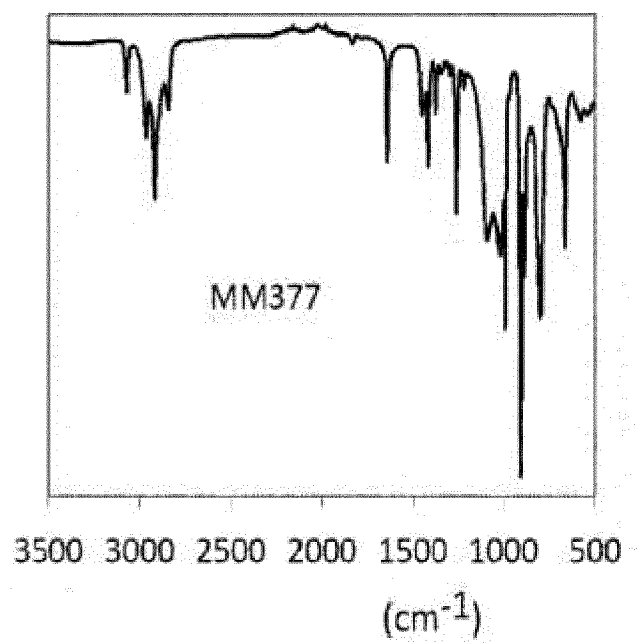
Фиг. 40



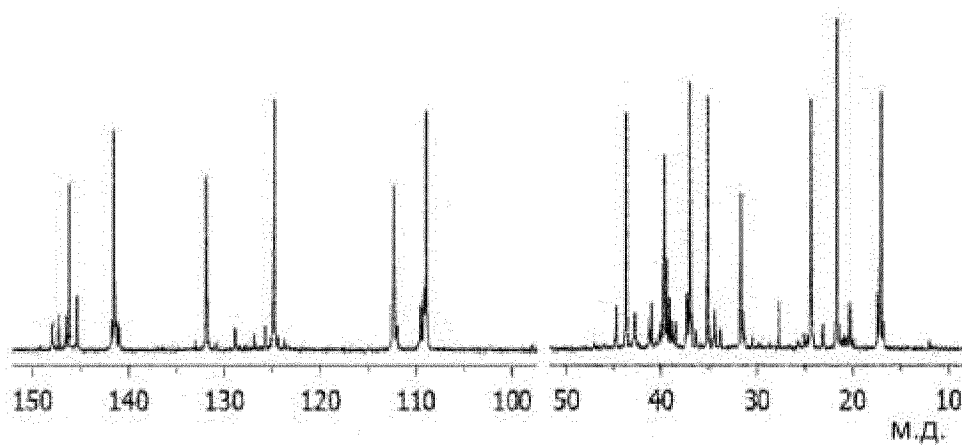
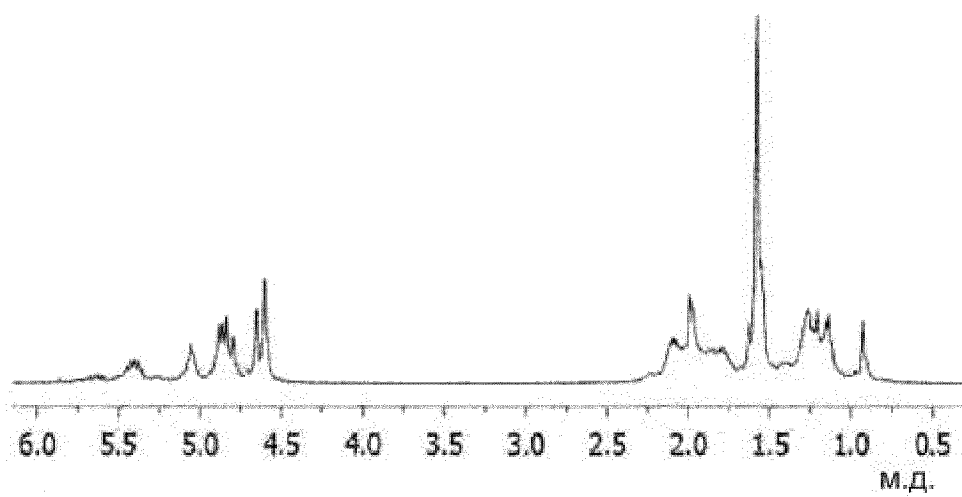
Фиг. 41a-41b



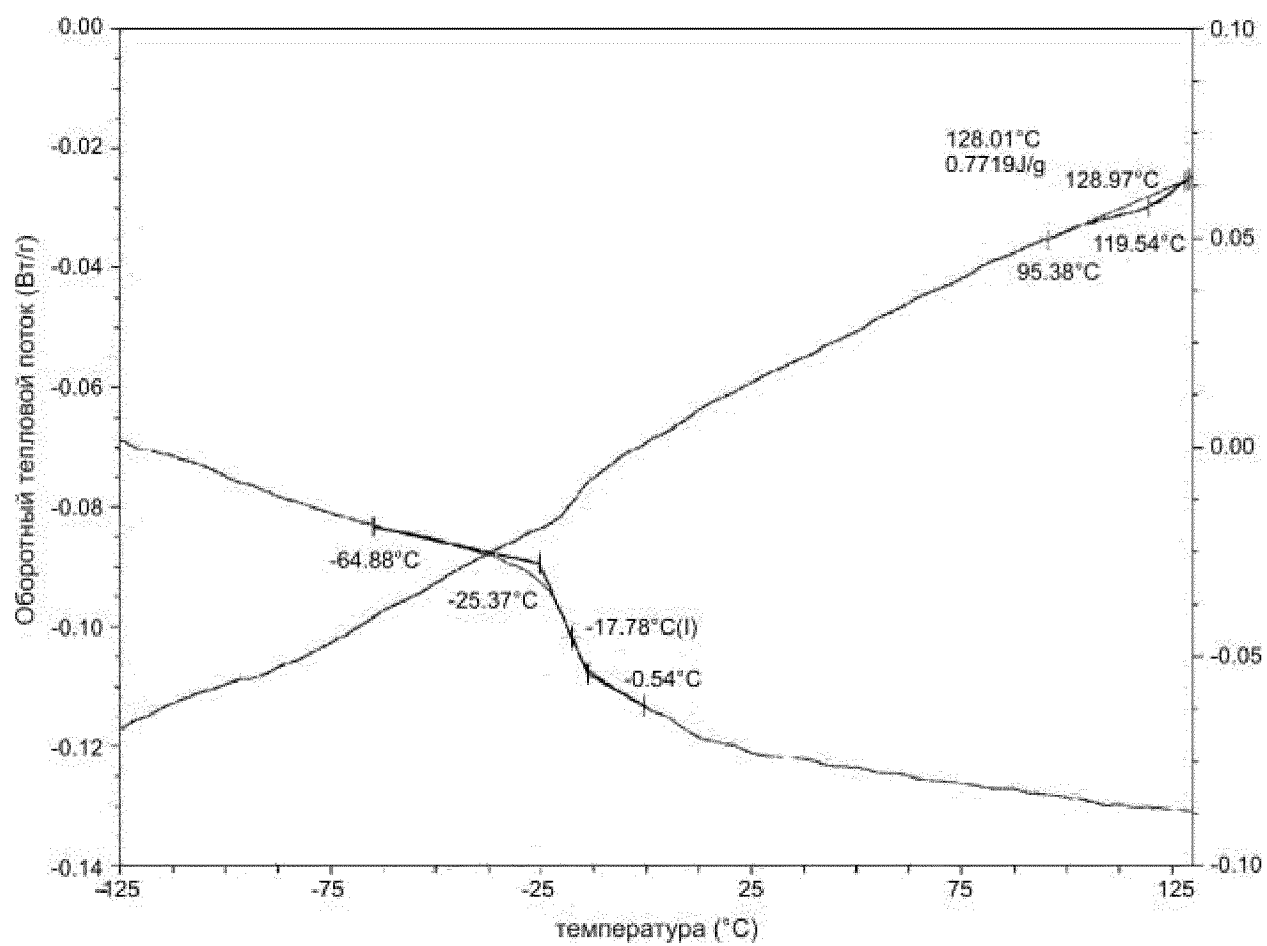
Фиг. 42



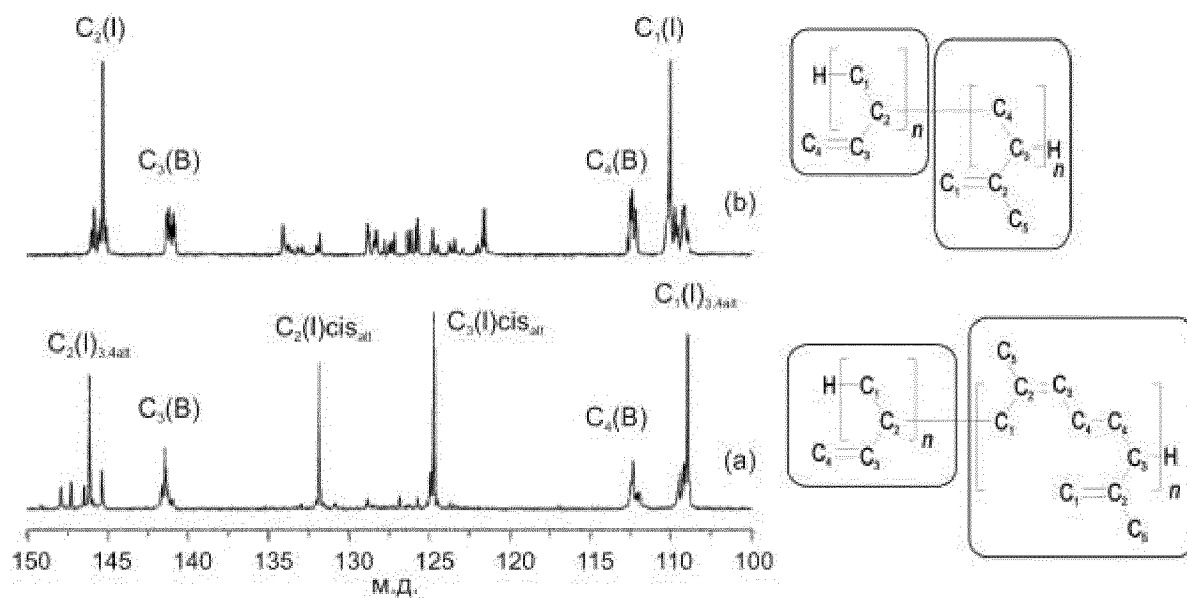
Фиг. 43



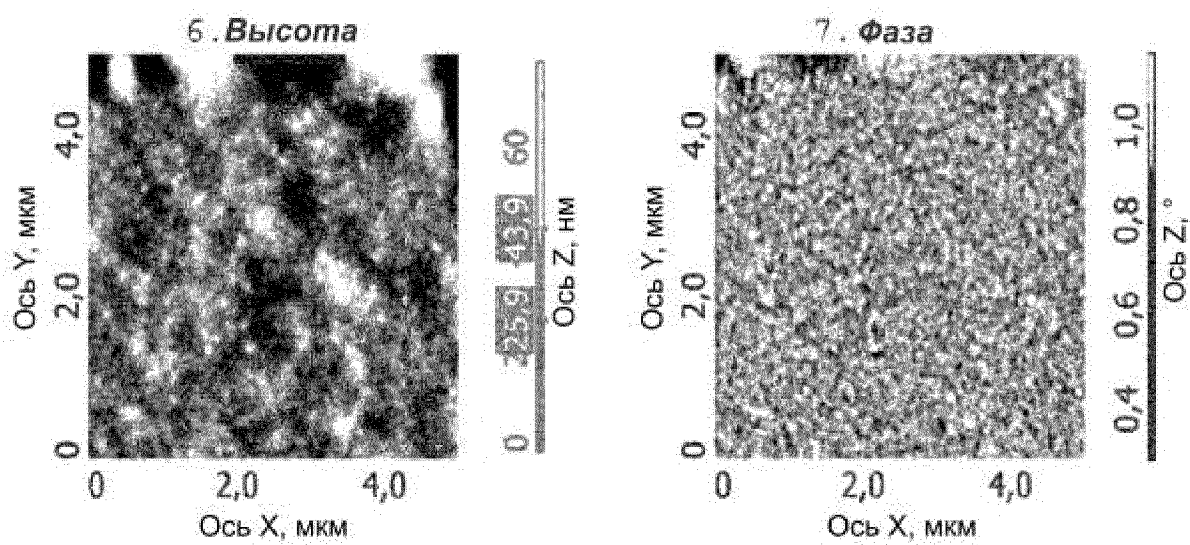
Фиг. 44a-44b



Фиг. 45



Фиг. 46а-46b



Фиг. 47