

УДК 541.64:547(313.2+292)

**АЛЬТЕРНАНТНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА  
И ОКСИДА УГЛЕРОДА В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  
 $Pd(C_5H_7O_2)_2-P(C_6H_5)_3-n-CH_3C_6H_4SO_3H$**

© 1993 г. Г. П. Белов\*, Е. Г. Чепайкин\*\*, А. П. Безрученко\*\*, В. И. Смирнов\*

\* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432, Московская обл., п/о Черноголовка

\*\* Институт структурной макрокинетики Российской академии наук  
142432, Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 01.03.93 г.

Изучено влияние соотношения компонентов каталитической системы, давления смеси мономеров и предварительной термообработки каталитической системы на кинетику сополимеризации оксида углерода с этиленом в уксусной кислоте. Методами элементного анализа, вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлена связь физико-химических свойств сополимеров с условиями синтеза.

В последнее десятилетие в литературе, особенно патентной, начинают появляться сообщения о получении альтернативных сополимеров вичиловых мономеров и оксида углерода [1 - 10]. Интерес к такого типа полимерам обусловлен в основном следующими причинами: получаемые полимеры представляют новый класс полимеров, свойства которых пока практически не изучены; включение оксида углерода в полимерную цепь приводит к образованию полимера, фотодеструкция которого существенно облегчена по сравнению с полиолефинами, что важно для получения экологически чистых полимеров; присутствие карбонильной группы в полимере существенно расширяет возможности его модификации за счет реакций в полимерных цепях.

Ранее сообщалось [3], что в среде уксусной кислоты в присутствии фосфинового комплекса палладия  $(PPh_3)_4Pd$  и *n*-толуолсульфокислоты (ТСК) при повышении давления смеси  $CO + C_2H_4$  более 2 МПа наряду с реакцией карбонилирования начинает протекать реакция сополимеризации этилена с окисью углерода с образованием альтернативного сополимера, имеющего структуру  $-(CH_2-CH_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})_n-$

Нами были изучены некоторые физико-химические свойства образующихся сополимеров и установлено их строго альтернативное (1 : 1) строение [4]. Важно отметить, что варьирование соотношения мономеров в достаточно широком интервале  $CO : C_2H_4 = 1 : (0.67 - 6.0)$  не влияет на строение сополимера [6]. В литературе до сих пор

отсутствуют данные о кинетических особенностях сополимеризации этих мономеров.

Настоящей работой мы начинаем публикацию систематических исследований по кинетике альтернативной сополимеризации оксида углерода и этилена и свойствам образующегося сополимера. Здесь мы рассмотрим основные особенности кинетики сополимеризации  $CO$  и  $C_2H_4$  в среде уксусной кислоты и влияние условий синтеза на некоторые свойства синтезируемых сополимеров.

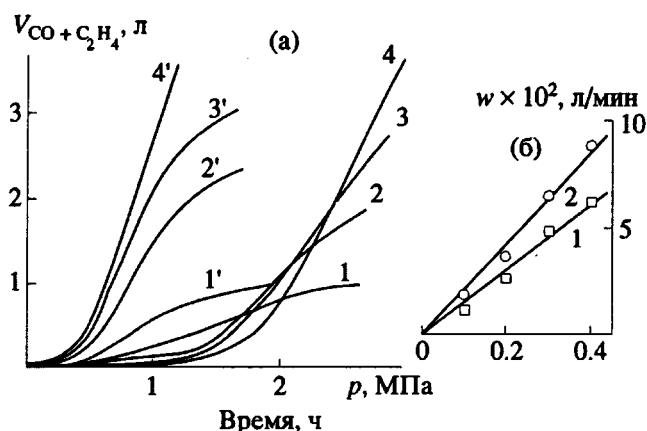
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика эксперимента

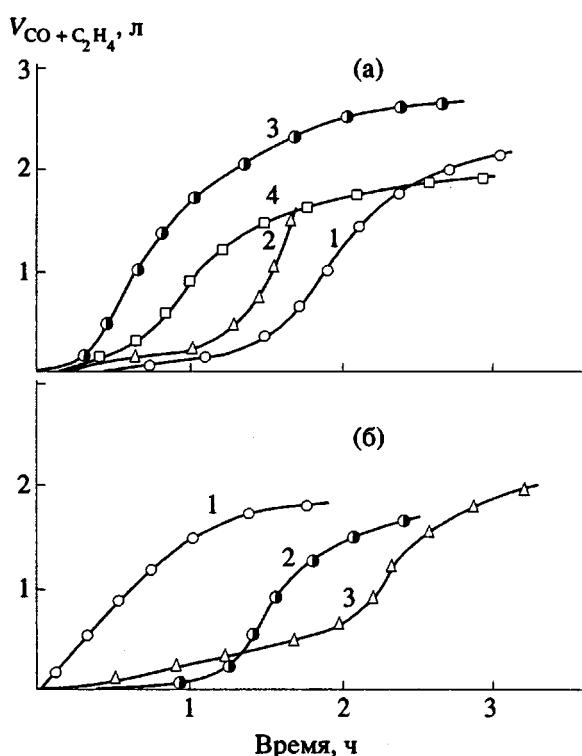
Кинетику сополимеризации изучали на стендовой установке, измеряя падение давления эквимолярной смеси этилена и оксида углерода в мерном баллоне. Использовали съемные реакторы из нержавеющей стали 1Х18Н9Т объемом 0.2 и 0.25 л. Реакционную массу перемешивали с помощью трехлопастной мешалки с числом оборотов до 1500 в мин.

Тепловыделение в ходе реакции снимали циркулирующей с помощью термостата водой через рубашку реактора. Температуру в реакторе поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Заданное давление в реакторе поддерживали подачей мономерной смеси из мерного баллона.

Перед каждым опытом реактор тщательно очищали и промывали гептаном. После сборки установки реактор прогревали до  $95^\circ\text{C}$  и вакуумировали в течение 1 - 2 ч. К концу вакуумирования температуру снижали до комнатной, после чего реактор заполняли до 0.5 МПа мономерной



**Рис. 1. Влияние давления мономерной смеси и молярного отношения ТФФ : Pd на кинетику сополимеризации этилена и оксида углерода.  $Pd(C_5H_7O_2)_2 = 1.5 \times 10^{-3}$  моль/л, ТСК : Pd = 60, 90°C. а – ТФФ : Pd = 10 (1 - 4) и 3.5 (1' - 4'). Давление смеси  $CO-C_2H_4$  1 (1, 1'), 2 (2, 2'), 3 (3, 3') и 4 (4, 4'). б – ТФФ : Pd = 3.5 (1) и 10 (2).**



**Рис. 2. Влияние времени прогревания катализической системы  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ –ТФФ (а) и состава атмосферы (б) на кинетику сополимеризации этилена и оксида углерода.  $Pd(C_5H_7O_2)_2 = 1.5 \times 10^{-3}$  моль/л; ТФФ : Pd = 10, 90°C, ТСК : Pd = 60, давление мономерной смеси 2 МПа. а: время прогревания 0.15 (1); 1.0 (2); 2.0 (3) и 4.0 ч (4). б: время прогревания 2 ч, атмосфера  $C_2H_4$  (1), Ar (2) и CO (3).**

смесью и вводили заданное количество растворителя (60 мл). Затем реактор нагревали до температуры реакции, давление мономерной смеси  $CO + C_2H_4$  (1 : 1) доводили до заданного и в реактор последовательно вводили с помощью металлических шприцев растворы компонентов катализитической системы  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ , трифенилfosфин (ТФФ) и ТСК. Общий объем реакционного раствора в реакторе составлял 70 - 75 мл.

### Реагенты

Уксусная кислота ледяная (х.ч.), ТФФ (ч.), ТСК (ч.) использовались в экспериментах без дополнительной очистки. Этилен полимеризационной чистоты (99.98%) был получен из ВНИИ Олефин (г. Баку). Оксид углерода 99.9% был получен на Редкинском опытном заводе.

Вязкость сополимеров определяли при 25°C в 0.1%-ном растворе *m*-крезола, температуру плавления – из данных ДСК (прибор ДСК-2М) при скорости сканирования 16 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние молярного отношения ТФФ : $Pd(C_5H_7O_2)_2$ и давления

Характерной особенностью сополимеризации этилена и оксида углерода является наличие достаточно длительного периода индукции. В этот период происходит медленное формирование активных центров. Как видно из рис. 1, кинетические кривые сополимеризации формально можно разделить на три участка: участка длительного нарастания скорости реакции, короткого участка квазистационарной скорости и медленного ее уменьшения во времени. При этом как продолжительность периода нарастания скорости, так и ее значение на квазистационарном участке зависят от молярного отношения ТФФ :  $Pd(C_5H_7O_2)_2$  (чем оно меньше, тем короче период индукции и тем выше скорость сополимеризации) и от давления мономерной смеси. В изученном интервале давлений наблюдается линейная зависимость скорости сополимеризации от давления мономерной смеси. Можно отметить также, что с повышением давления мономерной смеси увеличивается продолжительность периода, в течение которого скорость сополимеризации имеет максимальное значение.

### Влияние продолжительности прогревания катализатора и состава газовой фазы

В предварительных экспериментах было обнаружено, что на период индукции влияют продолжительность прогревания смеси  $Pd(C_5H_7O_2)_2$  с ТФФ и атмосфера, в которой происходит это прогревание. С целью уточнения влияния указанных факторов были поставлены специальные

опыты. В частности, было установлено, что при прогревании  $Pd(C_5H_7O_2)_2$  с ТФФ в атмосфере мономерной смеси  $CO + C_2H_4$  (1 : 1) период индукции сложным образом зависит от времени прогревания: он уменьшается с увеличением времени от нуля до 2 ч, а затем снова увеличивается (рис. 2а). При этом наблюдается снижение выхода сополимера.

Изменение атмосферы ( $CO + C_2H_4$ ) на этилен при времени прогревания 2 ч приводит к тому, что сополимеризация начинается практически без периода индукции (рис. 2б, кривая 1). Если прогревание палладий-фосфиновой смеси проводится в атмосфере аргона или оксида углерода, то сополимеризация этилена и оксида углерода начинается со все более увеличивающимся периодом индукции (рис. 2б, кривые 2 и 3).

#### Влияние молярного отношения $TCK : Pd(C_5H_7O_2)_2$

Реакция сополимеризации этилена и оксида углерода происходит под действием трехкомпонентной каталитической системы  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ -ТФФ-ТСК. В отсутствие любого из этих компонентов реакция не идет. Выше мы уже показали, что значительное влияние на кинетику сополимеризации оказывает молярное отношение ТФФ :  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ . Не менее существенное влияние оказывает молярное отношение ТСК :  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ , а именно, с увеличением этого отношения от 30 до 120 наблюдается сокращение периода индукции и повышение выхода сополимера (рис. 3).

Формирование активных центров требует времени активации независимо от того, какое соединение палладия взято в качестве исходного:  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ ,  $Pd(CH_3COO)_2$ , другие негалоидные соединения и даже  $Pd(TF\Phi_3)_4$  [3, 4]. Таким образом, время активации не связано с восстановлением  $Pd^{2+}$  до  $Pd(0)$  и в состав активных центров не входит ацетилацетонатный лиганд.

Поскольку время активации увеличивается при предварительной обработке системы  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ -ТФФ в атмосфере  $CO$  (в этих условиях могут образовываться кластеры или димеры формально одновалентного палладия [11]), сомнительно, что  $Pd_2^{2+}$  является основой активного центра.

Более вероятно, что во время периода активации формируется катионный комплекс  $Pd^{2+}$  со специфическим расположением лигандов. Сокращение времени активации при увеличении концентрации ТСК связано с тем, что ТСК способствует генерации катионных комплексов типа  $[PdL_4]^{2+} \cdot (n\text{-CH}_3C_6H_4SO_3^-)_2$ .

Предварительная обработка этиленом системы  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ -ТФФ полностью устраняет индукционный период, поскольку к началу сополимеризации (введение ТСК) обеспечивает прохож-

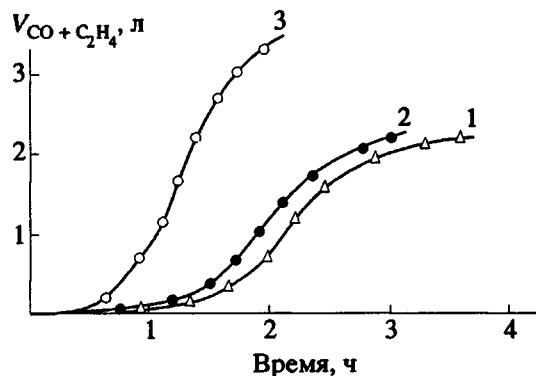


Рис. 3. Влияние молярного отношения  $TCK : Pd$  на кинетику сополимеризации этилена и оксида углерода.  $Pd(C_5H_7O_2)_2 = 1.5 \times 10^{-3}$  моль/л, ТФФ :  $Pd = 10, 90^\circ\text{C}$ , давление мономерной смеси 2 МПа,  $TCK : Pd = 30$  (1), 60 (2) и 120 (3).

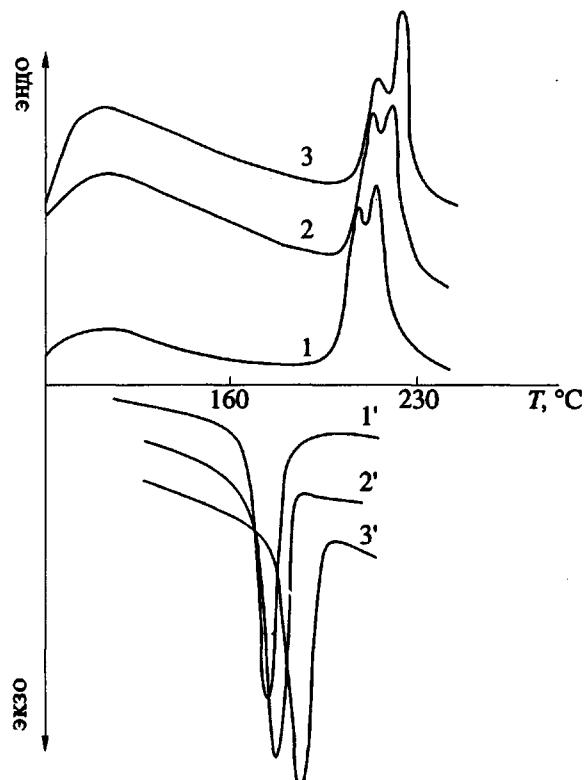
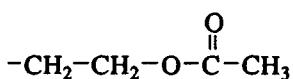


Рис. 4. Термограммы плавления и кристаллизации сополимеров. ТФФ :  $Pd(C_5H_7O_2)_2 = 3.5$ . Давление мономеров 1.0 (1, 1'); 2.0 (2, 2'); 3.0 МПа (3, 3').

дение первого акта – внедрение этилена по связи палладий-ацидо-лиганд. Отметим, что фрагмент



идентифицирован нами в качестве концевой группы сополимера [4].

**Таблица.** Влияние условий сополимеризации на некоторые свойства сополимеров

Условия опытов	$\eta_{\text{прив}}$ , дЛ/Г	$T_{\text{пл}}$ , °С (ДСК)
Давление, МПа		
1	0.17*/0.23	216*/207
2	0.19/0.26	220/212
3	0.21/0.32	224/220
4	0.24/0.44	228/223
Молярное отношение ТСК : $Pd(C_5H_7O_2)_2$		
30	0.22	218
60	0.26	212
120	0.37	210
Атмосфера при прогревании смеси $Pd(C_5H_7O_2)_2 - P(C_6H_5)_3$		
Аргон	0.24	221
Окись углерода	0.25	210
Этилен	0.17	206
CO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1 : 1)	0.26	216

\* Молярное отношение ТФФ :  $Pd(C_5H_7O_2)_2 = 3.5 : 10.0$ .

#### Взаимосвязь условий сополимеризации с физико-химическими свойствами сополимеров

В таблице суммированы основные характеристики полученных сополимеров в зависимости от условий реакции. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что синтезированные полимеры являются альтернативными сополимерами этилена и окиси углерода.

Найдено, %: С 64.7 - 65.0; Н 7.13 - 7.25.

Вычислено, %: С 64.28; Н 7.14.

Видно, что повышение давления мономерной смеси влияет на величину приведенной вязкости и температуру плавления в сторону увеличения их значений. Возрастание молярного отношения

ТСК :  $Pd(C_5H_7O_2)_2$  также способствует увеличению значения приведенной вязкости, однако температура плавления в этом случае имеет тенденцию к снижению. Такую необычную связь молекулярных характеристик с  $T_{\text{пл}}$ , по-видимому, можно объяснить тем, что существенно изменяется полидисперсность образующихся сополимеров (возрастает доля низкомолекулярной фракции). К сожалению, проверить это объяснение не представляется возможным, так как для этих сополимеров пока известно лишь два специфических растворителя: *m*-крезол и гексафтормизопропанол.

Следует отметить еще одну особенность, имеющую место при плавлении этих сополимеров и пока не находящую объяснения. Как видно из рис. 4, кривая плавления сополимера, как правило, имеет два четко выраженных пика. В отдельных случаях низкотемпературный пик плохо разрешен или даже переходит в плечо основного пика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen A. // Chemtech. 1986. Р. 48.
2. Sen A., Jiang Z., Chen J.-T. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2012.
3. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2181.
4. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.Б., Ткаченко С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 593.
5. Европ. пат. 181014, 213671, 235865.
6. А. с. 1636417 СССР // Б.И. 1991. № 11.
7. Пат. 4822871 США // РЖХим. 1990. 15C568П.
8. Пат. 673656 Швейцария // РЖХим. 1990. 19C493П.
9. Barsacchi M., Consiglio G., Medici L. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1991. V. 30. No. 8. P. 989.
10. Drent E., van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. No. 1/2. P. 235.
11. Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206.

# Alternating Copolymerization of Ethylene and Carbon Oxide in an Acetic Acid Medium Catalyzed by $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3-n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

G. P. Belov\*, E. G. Chepaikin\*\*, A. P. Bezruchenko\*\*, and V. I. Smirnov\*

\*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

\*\*Institute of Structural MacrokINETICS, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

**Abstract** – The way in which the ratio of the components of the catalytic system, the pressure in the monomer mixture, and the preliminary heat treatment of the catalytic system influence the kinetics of the copolymerization of carbon oxide and ethylene in acetic acid were studied. The interrelationship between the physical and chemical properties of the copolymer and the conditions of synthesis were studied by elemental analysis, viscometry, and differential scanning calorimetry.