

УДК 541.64:546.26:547.313.2

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $Ti(O-n-C_4H_9)_4-C_2H_5AlCl_2$ <sup>1</sup>

© 1997 г. Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, В. П. Лодыгина, Л. Н. Распопов, Г. И. Давыдова

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

Поступила в редакцию 17.10.96 г.  
Принята в печать 18.02.97 г.

Изучено влияние температуры, содержания оксида углерода в смеси с этиленом, мольного соотношения  $C_2H_5AlCl_2 : Ti(O-n-C_4H_9)_4$  и давления смеси этилена с CO на кинетику расходования сомономеров в процессе сополимеризации в *n*-гептане, строение и некоторые свойства образующихся сополимеров. Установлено, что оксид углерода обладает меньшей реакционной способностью в сополимеризации, чем этилен. ММ сополимера этилена с CO ниже ММ полиэтилена, полученного на той же катализитической системе. Данные ИК-спектров свидетельствуют о статистическом строении сополимеров.

Путем сополимеризации олефинов с оксидом углерода удается получать поликетоны с рядом уникальных свойств [1–8]. Карбонильные группы в сополимерах этилена с CO могут быть химически модифицированы, поэтому поликетоны являются исходным материалом для синтеза других типов функционализированных полимеров [9, 10].

В литературе описано несколько способов получения сополимеров оксида углерода с этиленом: инициирование сополимеризации  $\gamma$ -излучением, свободными радикалами и катализитическими системами, содержащими переходный металл [1]. В результате сополимеризации этилена с CO под действием свободнорадикальных инициаторов обычно образуются статистические, а под действием катализитических систем на основе палладия и родия – чередующиеся сополимеры.

Для синтеза сополимеров этилена с CO используют также комплексные металлоорганические катализаторы. На эти катализаторы оксид углерода воздействует в первую очередь как координационный ингибитор [11, 12]. Актам катализитического превращения CO обычно предшествует комплексообразование его с переходными металлами. На этой стадии могут образовываться комплексы с различными типами связей M–CO [1]. Комплексообразование с переходными металлами приводит к активации CO, что благоприятствует протеканию последующих его реакций в координационной сфере металла. Результаты, полученные в работах [13, 14], указывают на многократное “вхождение” оксида углерода в растущую цепь вследствие протекания истинной сополимеризации его с олефинами. Из-за ингибирующего дей-

ствия CO известные комплексные металлоорганические катализаторы, включающие различные соединения переходных металлов и  $R_3Al$  или  $R_2AlCl$ , характеризуются крайне низкой производительностью. Полученные при этом сополимеры содержат не более 0.01 мас. % CO.

Исходя из сформулированных нами представлений о координационно-радикальном механизме полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах [15] в качестве катализатора сополимеризации этилена с CO нами предложено использовать растворимую систему, включающую тетрабутоксититан (ТБТ)  $Ti(O-n-C_4H_9)_4$  и этилалюминийдихлорид (ЭАДХ)  $C_2H_5AlCl_2$ .

Цель настоящей работы – выяснение характера влияния концентрации CO и этилена, температуры, давления смеси сомономеров, мольного соотношения компонентов катализатора на кинетические закономерности расходования сомономеров, выход и строение получающихся продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию этилена с CO изучали в среде гептана на катализитической системе  $Ti(O-n-C_4H_9)_4-C_2H_5AlCl_2$ , в интервале от 313 до 343 К при давлении смеси сомономеров 0.2–1.0 МПа. Реакцию проводили в тщательно промытом и вакуумированном реакторе из нержавеющей стали 1X18Н9Т емкостью 1 л в изотермических и изобарических условиях при непрерывном перемешивании реакционной массы. В реактор загружали растворитель, устанавливали с помощью терmostата заданную температуру, при перемешивании подавали в реактор смесь этилена и CO определенного состава до заданного давления, а

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33835а).

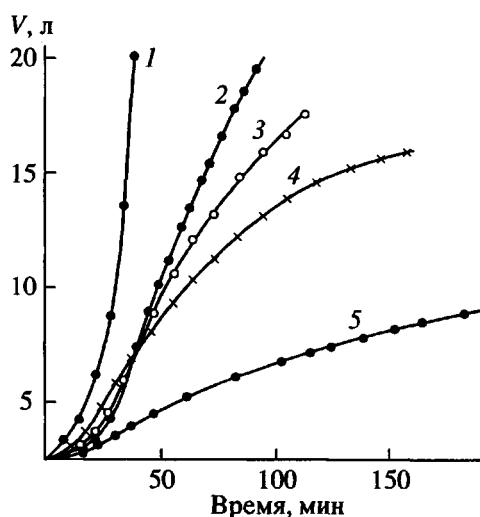


Рис. 1. Влияние содержания СО в исходной смеси сомономеров на кинетику расходования сомономеров в процессе сополимеризации этилена с СО в среде *n*-гептана (0.2 л) на системе ТБТ (10 ммоль/л)-ЭАДХ (Al : Ti = 10) при 313 К и давлении 0.35 МПа. [CO] = 0 (1), 0.6 (2), 2.6 (3), 4.1 (4) и 11.5% (5).

затем с помощью шприца последовательно вводили растворы ТБТ и ЭАДХ. Сополимеризацию проводили при постоянном давлении, осуществляя подпитку реактора смесью сомономеров по мере расходования их из баллона известного объема.

Состав газовой смеси перед началом и по ходу сополимеризации определяли на хроматографе ЛХМ-8-МД с катарометром с использованием набивной колонки из нержавеющей стали длиной 150 и диаметром 0.4 см, заполненной адсорбентом SEPARON SDA.

После окончания реакции катализатор разрушали этанолом, полученные продукты отмывали этанолом от компонентов катализатора и сушили в вакууме при 323–333 К.

Таблица 1. Влияние содержания СО в исходной смеси сомономеров на изменение содержания СО в газовой фазе реактора в ходе опыта, на выход Q и ПТР продуктов

[CO] <sub>0</sub> , %	Кривая на рис. 1	Длительность процесса, мин	[CO] <sub>t</sub> , %	Q, г	ПТР, г/10 мин
0	1	68	0	74.9	0.14
0.6	2	93	3.10	39.2	0.17
2.6	3	100	7.05	31.5	0.77
4.1	4	159	—	31.0	2.34
11.5	5	380	18.0	20.7	9.20

\* [CO]<sub>0</sub> и [CO]<sub>t</sub> – концентрации СО в газовой фазе реакции в начале и в конце опыта соответственно.

Строение сополимеров этилена с СО в виде таблеток с КВг или пленок изучали методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-82"; диапазон регистрации спектра 400–3800 см<sup>-1</sup>, ширина щели 80% энергии, шаг 3 см<sup>-1</sup>, время интегрирования 0.25 и 1 с.

Показатель текучести расплава (ПТР) сополимеров определяли по стандартной методике при 463 К и нагрузке 10 или 20 кг на приборе ИИРТ-А.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Содержание СО в смеси с этиленом

Типичные кинетические кривые, отражающие расходование мономеров в процессе сополимеризации СО с этиленом при различном содержании СО в исходной смеси, представлены на рис. 1. Видно, что полимеризация этилена и сополимеризация его с СО протекает с индукционным периодом. Наличие индукционного периода обусловлено относительно низкой скоростью реакции ТБТ с ЭАДХ, приводящей к образованию активных центров полимеризации.

Рост содержания СО в смеси с этиленом приводит к некоторому увеличению продолжительности индукционного периода, снижению максимальной скорости расходования мономеров, уменьшению производительности катализатора и повышению ПТР полимера (табл. 1). Последнее указывает на то, что ММ продуктов, образующихся в присутствии СО, по мере повышения его содержания в исходной смеси с этиленом снижается. Это может быть обусловлено участием СО в реакциях ограничения цепи, либо замедлением скорости роста цепи.

Анализ газовой фазы реактора в различные промежутки времени показывает, что в процессе сополимеризации в отличие от ацетилена [16] оксид углерода накапливается (табл. 1). Качественно это свидетельствует о том, что реакционная способность этилена в процессе сополимеризации существенно превышает реакционную способность оксида углерода как сомономера.

### Давление смеси этилена с СО

Полученные в этой серии опытов результаты приведены на рис. 2. Из сопоставительного анализа кинетических кривых следует, что концентрация сомономеров в зоне реакции практически не влияет на длительность индукционного периода. Увеличение давления смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с СО от 0.2 до 1.0 МПа при постоянном содержании СО (11.5%) вызывает повышение скорости реакции и интегрального расхода сомономеров. Зависимость ПТР от давления имеет экстремальный вид (табл. 2). Возрастание ПТР при повышении давления от 0.2 до 0.75 МПа можно объяснить участием обоих мономеров в реакциях ограничения

цепи. Дальнейшее снижение ПТР при увеличении давления от 0.75 до 1.0 МПа может быть обусловлено восстановительной эволюцией активных центров полимеризации под действием CO. Под восстановительной эволюцией активных центров полимеризации подразумевается снижение степени окисления Ti в активном центре и вследствие этого изменение кинетических характеристик всех актов сополимеризации, в частности – повышение константы скорости роста или снижение константы скорости ограничения цепи. Это предположение вытекает из литературных данных о восстановительном характере воздействия CO на комплексные металлоорганические катализаторы в модельных условиях [13, 14].

#### Мольное соотношение $Al : Ti$ в системе ТБТ–ЭАДХ

При соотношениях  $Al : Ti < 7.5$  в системе ТБТ–ЭАДХ гомополимеризация этилена и сополимеризация его с CO при 313–343 К не наблюдается. Наличие порогового соотношения  $Al : Ti$  свидетельствует о том, что при образовании одного активного центра полимеризации на 1 молекулу ТБТ расходуется не менее 7 молекул ЭАДХ. Вероятно, что на первой стадии взаимодействия ТБТ с ЭАДХ происходит не алкилирование титана, а замещение бутоксильных групп атомами хлора. При увеличении мольного соотношения  $Al : Ti$  от 7.5 до 10.0 значительно сокращается индукционный период, увеличиваются активность и производительность катализатора (рис. 3). Дальнейшее повышение соотношения  $Al : Ti$  (от 10 до 15) практически не влияет на кинетические характеристики процесса (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что увеличение мольного соотношения  $Al : Ti$  от 7.5 до 14.9 в системе ТБТ–ЭАДХ приводит к возрастанию выхода и ПТР образующегося продукта. Из этих данных следует, что ЭАДХ принимает участие не только в реакциях образования активных центров, но и в процессе ограничения цепи.

#### Влияние температуры

Сополимеризацию этилена с CO на системе ТБТ–ЭАДХ изучали в интервале 313–343 К. При повышении температуры продолжительность индукционного периода сокращается, увеличивается скорость реакции и снижается стабильность катализатора (рис. 4). ПТР, как и следовало ожидать, при повышении температуры реакции возрастает (табл. 4).

Сополимеры этилена с оксидом углерода исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры порошков сополимеров (в виде таблетки с KBr) и пленок сопоставляли с соответствующими ИК-спектрами гомополимера этилена (рис. 5). Сравнение показало, что полученные сополимеры по химическому составу близки к ПЭ [16]. На-

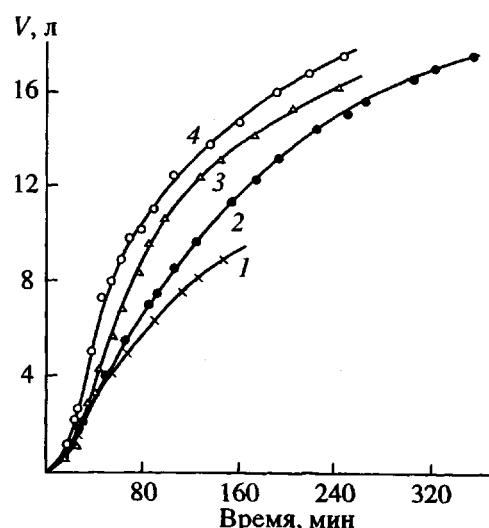


Рис. 2. Влияние давления смеси этилена с CO на кинетику расходования сомономеров в процессе сополимеризации их на системе ТБТ (10 моль/л)–ЭАДХ ( $Al : Ti = 10$ ) в среде *n*-гептана (0.2 л) при 313 К и содержании CO в исходной смеси 11.5%. Давление 0.2 (1), 0.35 (2), 0.75 (3) и 1.00 МПа (4).

личие в них CO-звеньев подтверждается присутствием в ИК-спектрах полос слабой интенсивности при 1720 и 1690  $\text{cm}^{-1}$  (плечо), которые относятся к валентному колебанию карбонила в свободном и ассоциированном состояниях. С помощью калибровочной зависимости, полученной с использованием смеси порошков ПЭ и сополимера этилена с оксидом углерода известного состава [17], была сделана количественная оценка концентрации CO-звеньев в исследуемых полимерах. Установлено, что при повышении концентрации CO в исходной смеси сомономеров количество карбонильных групп в сополимерах увеличивается. При содержании в исходной смеси сомономеров 11.5% оксида углерода концентрация карбонила в сополимерах составляла ~1%. Анализ ИК-спектров с учетом кинетических данных показал, что сополимеры этилена с CO имеют статистическое строение. Это подтверждают следующие наблюдения: общий расход  $C_2H_4$  намного превышает расход

Таблица 2. Влияние давления смеси этилена с CO и продолжительности реакции на выход  $Q$  и ПТР продуктов, образующихся в процессе сополимеризации этилена с CO

$p_{\text{см}}, \text{ МПа}$	Кривая на рис. 2	Длительность процесса, мин	$Q, \text{ г}$	CO, %	ПТР, $\text{г}/10 \text{ мин}$
0.20	1	169	10.6	62*	6.97
0.35	2	380	20.7	–	9.20
0.75	3	246	18.9	18*	10.26
1.00	4	298	21.9	49*	3.22

\* Анализы делались на 144 (1), 25 (3) и 120 мин (4).

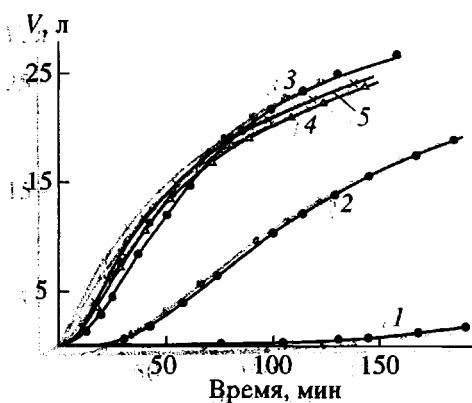


Рис. 3. Влияние мольного соотношения Al : Ti в системе ТБТ (10 ммол/л)–ЭАДХ на кинетику расходования сомономеров в процессе сополимеризации этилена с CO на указанной системе в среде *n*-гептана (0.2 л) при 313 K и давлении 0.35 МПа. Исходное содержание CO в смеси 4.1%. Al : Ti = 7.5 (1), 8.8(2), 10.0 (3), 12.5 (4) и 14.9 (5).

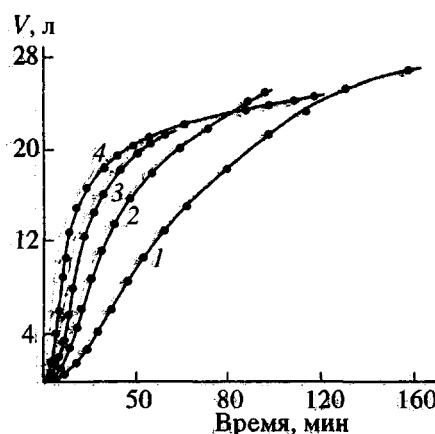


Рис. 4. Влияние температуры на кинетику расходования смеси этилена с CO (4.1%) при сополимеризации их в среде *n*-гептана (0.2 л) на системе ТБТ (10 ммол/л)–ЭАДХ (Al : Ti = 10) при давлении 0.35 МПа. T = 313 (1), 323 (2), 333 (3) и 343 K (4).

CO, тогда как при альтернативной сополимеризации сомономеры расходуются одинаково; плотность сополимера плавно возрастает с повышением содержания CO в сополимере; в ИК-спектрах чередующихся сополимеров CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> отсутствуют полосы 725 cm<sup>-1</sup> (мягтниковые колебания CH-связи в ПЭ) [17].

Введение в макромолекулы ПЭ оксида углерода приводит к увеличению плотности сополимера ρ<sub>c</sub> в соответствии со следующей линейной зависимостью:

$$\rho_c = (1 + 1.07\alpha)\rho_{\text{ПЭ}},$$

где α – массовая доля CO в сополимере, ρ<sub>ПЭ</sub> – плотность ПЭ.

Сополимер, полученный при 313 K (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> : Ti(O-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> = 10, давление 1 МПа) при содержании 11.5% CO в исходной смеси сомономеров

имел плотность, равную 0.999 г/см<sup>3</sup> (288 K). ПЭ, полученный в тех же условиях, имел плотность 0.966 г/см<sup>3</sup>. Замечено, что даже небольшое количество (~1 мас. %) CO в макромолекулах ПЭ приводит к повышению температуры плавления (от 130 до 135°C) и снижению термоокислительной стабильности материала в области температур 100–200°C. По дериватографическим данным термоокисление сополимера начинается при более низких температурах (130–140°C), чем окисление ПЭ (180–210°C) и сопровождается более высоким приростом массы (1.8 мас. % против 0.5 мас. % в случае ПЭ). Однако потери массы при нагревании сополимера в атмосфере аргона до 400°C (11.1 мас. %) почти не отличаются от потерь массы при нагревании этого же сополимера до 400°C в воздушной атмосфере (12.8 мас. %).

Таблица 3. Влияние мольного соотношения Al : Ti в системе Ti(O-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (10 ммол/л) – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> на выход Q и ПТР продуктов сополимеризации этилена с CO

Al : Ti	Кривая на рис. 3	Длительность процесса, мин	Q, г	ПТР, г/10 мин	Время отбора пробы, мин	CO, %
7.5	1	398	6.02	0	–	–
8.8	2	269	28.20	0.56	269	22
10.0	3	159	31.0	2.34	–	–
12.5	4	143	27.7	6.50	143	13.6
14.9	5	138	27.7	7.80	138	14.6

Таблица 4. Влияние температуры реакции на выход Q и ПТР продуктов сополимеризации этилена с CO

T, K	Кривая на рис. 4	Длительность процесса, мин	Q, г	ПТР, г/10 мин	Время отбора пробы, мин	CO, %
313	1	159	31.00	2.34	104	25
323	2	94	29.05	2.70	94	21
333	3	50	24.75	5.20	50	20.6
343	4	123	28.81	9.27	123	20.7

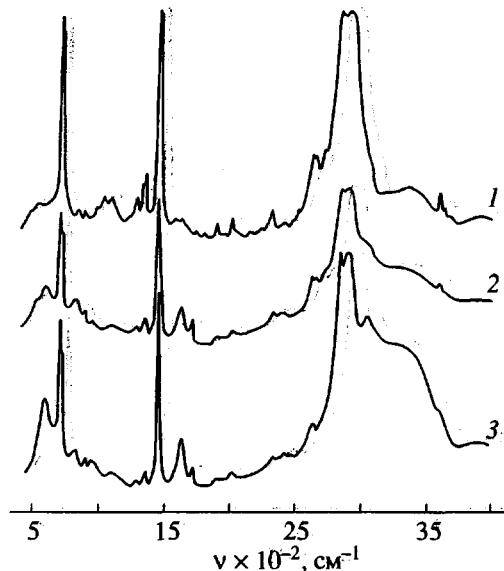


Рис. 5. ИК-спектры полиэтилена (1) и сополимеров этилена с CO (2, 3), полученных на системе ТБТ-ЭАДХ в *n*-гептане (0.2 л) при 313 К и  $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ . Содержание CO в исходной смеси 0 (1), 4.1 (2) и 11.5% (3).

Сопоставление потерь массы при нагревании рассматриваемого сополимера и ПЭ в интервале 290–400°C в воздушной атмосфере свидетельствует о более высокой термостабильности сополимера при такой температуре. Это проявляется в более высоком значении общих потерь массы ПЭ (17.9 мас. %) по сравнению с общими потерями массы сополимера (5.3 мас. %) в указанных идентичных условиях.

Результаты изучения деформационно-прочностных свойств сополимеров показывают, что повышение содержания CO в исходной смеси сополимеров от 2.6 до 4.3 и далее до 11.5 мол. % приводит к увеличению прочности на разрыв (от 28.4 до 32.0 и до 31.3 МПа соответственно) и снижению относительного удлинения при разрыве (от 200 до 18 и 5.5% соответственно).

Отмеченные эффекты могут быть обусловлены термосшиванием сополимеров этилена с CO при по-

вышенных температурах в процессе приготовления пленок для исследования строения сополимеров методом ИК-спектроскопии и для определения деформационно-прочностных свойств сополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С., Матковский П.Е. Неорганические газообразные окислы как сопономеры. М.: Наука, 1985. С. 88.
2. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
3. Batistini A., Suter W.U. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4436.
4. Nozaki K., Sato N., Takaya H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 39. P. 9911.
5. Markies B.A., Kruis D., Rietveld M.H.P., Verkerk K.A.N., Boersma J., Kooijman H., Lakm M.T., Spek A.L., van Koten G. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5236.
6. Jaing Z., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 16. P. 4445.
7. Kacker S., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 42. P. 10591.
8. Xu Frank Y., Chien James C.W. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3485.
9. Chen Jwu-Ting, Yeh Yu-Sung, Sen Ayusmin // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 14. P. 965.
10. Jang Z., Chen J.T. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 2012.
11. Шепенев С.Н., Букатов Г.Д., Захаров В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 258.
12. Цветкова В.И., Григорян Э.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 606.
13. Григорян Э.А., Гюлумян Х.Р., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Докл. АН ССР. 1980. Т. 250. № 3. С. 649.
14. Григорян Э.А., Гюлумян Х.Р. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 164.
15. Матковский П.Е., Черная Л.И., Ениколопян Н.С. // Изв. АН ССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1494.
16. Руссиан Л.Н., Матковский П.Е., Носкова В.Н., Юсупбекова А.Х., Распопов Л.Н., Рудаков В.М., Штаркин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 280.
17. Белов Г.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.Б., Ткаченко С.Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 593.

#### Copolymerization of Ethylene with Carbon Monoxide Catalyzed by $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ System<sup>a</sup>

L. N. Russyan, P. E. Matkovskii, V. P. Lodygina, L. N. Raspopov, and G. I. Davydova

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Effects of the temperature, carbon monoxide content in a mixture with ethylene, molar ratio  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 : \text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ , and pressure of the ethylene-CO mixture on the kinetics of monomer consumption in the course of the ethylene-CO copolymerization in *n*-heptane were determined. The structures and some properties of the final copolymers were studied. It was established that carbon monoxide exhibits lower reaction ability toward copolymerization than does ethylene. The molecular mass of the ethylene-CO copolymer is lower than the mass of polyethylene obtained with the same catalytic system. IR spectroscopic data show evidence of a random structure of the copolymers.