

УДК 541.64:547.313:546.26

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА¹

© 1998 г. Г. П. Белов

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

Поступила в редакцию 28.07.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Проанализировано состояние исследований к середине 1997 г. в области синтеза и свойств функциональных полимеров, получаемых методом катализитической статистической и чередующейся сополимеризации олефинов и CO. Рассмотрены особенности синтеза бинарных (олефин–CO) и тройных (Этилен–α-олефин–CO) сополимеров, влияние различных условий на скорость сополимеризации и некоторые свойства образующихся сополимеров, механизм сополимеризации, структура, свойства и возможные области применения чередующихся сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития химии высокомолекулярных соединений характеризуется поиском путей удешевления основных полимерных материалов и созданием полимеров с новым спектром функционального применения.

Одним из перспективных направлений в этой области является вовлечение в процесс синтеза полимеров, особенно полиолефинов,monoоксида углерода. Как известно, производство полиолефинов является самым многотоннажным в мире. В связи с этим модификация свойств полиолефинов путем сополимеризации олефинов с таким полярным мономером, как monoоксид углерода, может еще более расширить возможности применения указанных полимеров. Monoоксид углерода как мономер представляет интерес по следующим причинам.

Это наиболее доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена.

Включение monoоксида углерода в структуру полиолефина позволяет получать полимеры с температурой плавления от 136°C (для ПЭ) до 260°C (для альтернативного сополимера этилена и monoоксида углерода), а также значительно повысить адгезионные свойства полиолефинов.

Присутствие в полиолефиновой цепи карбонильной группы повышает способность полимера к фото- и биодеструкции (по крайней мере в случае статистических сополимеров), а также неограниченно расширяет возможности модификации полиолефинов путем проведения реакций в полимерных цепях и получения полимеров с новым комплексом свойств.

Использование CO как сомономера позволяет экономить олефины (до 50% этилена).

Синтез сополимеров олефинов и monoоксида углерода может быть осуществлен путем свободнорадикальной, радиационной и катализитической сополимеризации.

Возможность свободнорадикальной сополимеризации этилена и monoоксида углерода (при давлении 200–250 МПа и температуре 290–310°C) впервые была показана в 1939 г. Динцесом в Институте высоких давлений (Ленинград) [1]. Основными особенностями этого метода являются необходимость применения высоких давлений и температуры и образование статистического сополимера, содержащего небольшое количество monoоксида углерода в полимерной цепи (до 10–20 мол. %).

Метод радиационной сополимеризации не требует высокой температуры. Первым наиболее полным сообщением по радиационной сополимеризации этилена и monoоксида углерода является статья Colombo с сотр. [2]. В обзорах Sen [3, 4] приведен достаточно полный анализ исследований радиационной сополимеризации monoоксида углерода с олефинами и другими мономерами.

В настоящем обзоре на основе научных данных, имеющихся к середине 1997 г., рассматривается современное состояние проблемы катализитической сополимеризации олефинов и monoоксида углерода, особенно чередующейся сополимеризации этих мономеров.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ

Статистические сополимеры

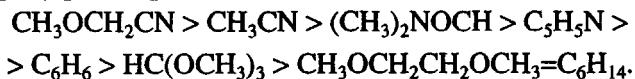
В 1953 г. Little [5] показал возможность получения статистических сополимеров этилена и monoоксида углерода под действием катализаторов на основе щелочных металлов и их гидридов. Ему

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09436а).

удалось синтезировать сополимеры с M до 3000 и содержанием CO ≤ 18.5 мол. %. В 1963 г. Loeb [6] были получены сополимеры этилена и монооксида углерода (с содержанием CO до 0.1 мол. %) в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов типа Циглера–Натта ($TiCl_4$ – $Al(iso-Bu)_3$). Применение ванадиевых катализаторов ($VO(OR)_2$ – Al -алкил) позволило получить сополимеры, содержащие до 0.4 мол. % CO [7]. Недавно [8] было показано, что статистические сополимеры этилена и CO (с содержанием CO до 1 мол. %) могут быть синтезированы под действием катализитической системы $Ti(OCH_3)_4$ – $C_2H_5AlCl_2$. При этом скорость сополимеризации остается высокой даже при содержании CO в мономерной смеси до 11 мол. %. Установлено, что в ходе сополимеризации в реакционной зоне происходит накопление CO. Последнее свидетельствует о более низкой реакционной способности CO по сравнению с этиленом. В отличие от катализаторов, использованных в работах [6, 7], активность которых резко снижается уже при малом содержании CO в мономерной смеси, в последнем случае активность катализатора оставалась высокой даже при содержании CO 11.5 мол. %.

Чередующиеся сополимеры

Образование чередующихся сополимеров этилена и монооксида углерода под действием $Ni(CN)_2$ впервые было показано Reppe в 1951 г. [9]. Только через 16 лет после открытия Reppe вновь возник интерес к получению чередующихся сополимеров этилена и CO. Gouch [10], применив фосфиновый комплекс палладия при давлениях до 200 МПа и температурах выше 100°C, получил сополимеры с M до 10000. Позднее Fenton в качестве катализатора использовал $Pd(CN)_2$ [11]. Синтезируемые сополимеры имели температуру плавления около 250°C, но в ряде случаев были получены полимеры, плавящиеся и при более высоких температурах. В качестве растворителя применялись как неполярные (гептан, толуол), так и полярные (ТГФ, хлороформ, вода, галоид-уксусная кислота и т.п.). Nozaki [12], используя в качестве катализатора $Pd(PPh_3)_4$, установил, что эффективность последнего падает в следующем ряду растворителей:



При применении другого фосфинового производного палладия $(PR_3)_2PdXY$ было установлено, что активность катализатора уменьшается в ряду фосфинов [13] $P(Aryl)_3 > P(Aryl)_2R > P(Aryl)R_2$. Соответствующие соединения никеля, платины, родия и кобальта не ведут реакцию сополимеризации этилена и CO. Фосфиновые соединения ртути проявляют невысокую каталитическую активность.

Применение гидридной формы цианида палладия [14] позволило получить при сравнительно умеренных температурах и давлениях чередующиеся сополимеры монооксида углерода с этиленом и пропиленом с более высоким выходом по сравнению со всеми предыдущими исследованиями (табл. 1). При этом образующиеся сополимеры этилена и CO имели высокую MM ([η] до 5.5 дL/g в *m*-крезоле) и температуру плавления до 260°C. На выход P и характеристическую вязкость [η] сополимеров заметное влияние оказывала природа реакционной среды. Значения P уменьшаются в ряду растворителей: этилацетат $>$ МЭК $>$ без растворителя $>$ уксусная кислота $>$ циклогексан $>$ диметоксизетан $>$ гексан $>$ хлороформ $>$ *m*-крезол $>$ ацетонитрил $>$ этанол $>$ циклогексен $>$ вода; [η] – в ряду циклогексан $>$ этилацетат $>$ хлороформ $>$ без растворителя $>$ гексан $>$ циклогексен $>$ МЭК $>$ уксусная кислота $>$ ацетонитрил $>$ этанол $>$ диметоксизетан.

Shryne и Holler [15] установили, что $Ni(CN)_2$ в сочетании с *n*-толуолсульфокислотой или CF_3COOH в среде гексафторизопропанола или *m*-крезола достаточно активно ведет сополимеризацию этилена и CO. Однако при содержании воды в растворителе более 100 м. д. реакция сополимеризации прекращается. Применение $Pd(CN)_2$ в среде галоид-содержащих уксусной или пропионовой кислот позволяет получать низкомолекулярные сополимеры (степень полимеризации до 10), содержащие в качестве концевых групп галоид и $-COOH$ [16].

За период 1984–1996 гг. в научной литературе опубликовано лишь около трех десятков статей, посвященных синтезу и свойствам чередующихся сополимеров олефинов и монооксида углерода, число же патентов на эту тему существенно выше. Только в Европейском патентном ведомстве зарегистрировано около двухсот патентов, преимущественно касающихся новых способов приготовления различных катализаторов чередующейся сополимеризации олефинов и виниловых мономеров с монооксидом углерода, применению различных модификаторов, повышающих скорость сополимеризации, улучшающих технологичность процесса синтеза, переработки и применения нового поколения функциональных сополимеров. При этом среди патентодержателей выделяется фирма "Shell" (более 90% всех патентов). В последние годы в области чередующейся сополимеризации олефинов и CO увеличивается патентная активность таких фирм, как "British Petroleum" (Англия), "Enichem" (Италия), BASF (Германия).

Ниже рассмотрены раздельно особенности бинарной и тройной чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода под действием высокоэффективных катализитических систем.

Бинарная сополимеризация этилена и CO. Как видно из табл. 1, опубликованные в патентной литературе катализаторы чередующейся сополимеризации этилена и CO требуют высокой

Таблица 1. Первые публикации по катализитической сополимеризации этилена и CO

Год	Катализатор	Условия сополимеризации				Примечание	Лите- ратура
		T, °C	растворитель	p, МПА	выход сополи- мера, г/г Кт ч		
Статистическая сополимеризация							
1953	LiH	200–280	Толуол Бензол	100	<1	$M_w = (1–3) \times 10^3$ $T_{пл} = 60–100^\circ\text{C}$ до 18 мол. % CO в сополимере	[5]
1963	TiCl ₄ –Al(изо-Bu) ₃	10–200	Октан	0.02–10	10–40	до 0.1 мол. %	[6]
1984	VO(OR) ₂	25	Гексан	0.1	>100	до 0.4 мол. %	[7]
1997	VOCl ₃ –AlR _n Cl _{3-n}						
	Ti(OBu) ₄ –AlRCl ₂	40–80	Гептан	0.3–1.0	>100	до 1 мол. %	[8]
Чередующаяся сополимеризация							
1951	Ni(CN) ₂ K ₂ Ni(CN) ₄	100–250	Вода	1–10	<1	Низкомолекулярные поликетоны	[9]
1967	(Bu ₃ P) ₂ PdX ₂ X = Cl, I	120–210	Ацетонитрил, бензол, C ₂ H ₅ OH	45–200	≤68	$M = (7–10) \times 10^3$	[10]
1970	Pd(CN) ₂	90–125	ТГФ, вода, толуол	2–4	2–4		[11]
1972	Pd(PPh ₃) ₄	75–125	Ацетонитрил, пиридин	2.5–15	≤14	$T_{пл} = 125–225^\circ\text{C}$, [η] до 9 дл/г	[12]
1972	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	75–125	Ацетонитрил	2.5–15	≤4	$T_{пл} = 210–225^\circ\text{C}$	[13]
1974	HPd(CN) ₃	75–125	Ацетонитрил	2.5–15	≤30	$T_{пл} = 260^\circ\text{C}$ [η] = 1.4–5.4 дл/г	[14]
1976	Ni(CN) ₂ – кислота	100–150	μ-Крезол, гекса- фтормизопропанол	5–10	≤20	M_n до 2.0×10^4	[16]
1978	Pd(CN) ₂	50–200	CH ₃ X ₃₋₂ COOH X = Cl, Br, F	4–7	≤4	M_n до 500	[16]

температуры (100–200°C). Первое сообщение о возможности сополимеризации этих мономеров при комнатной температуре было опубликовано в 1982 г. [17]. Реакция проводилась в присутствии комплекса Pd[(CH₃CN)(PPh₃)₃](BF₄)₂ в среде CHCl₃ при давлении эквимольной смеси мономеров 5 МПа. Средняя скорость сополимеризации не превышала 10 г/г Pd ч.

Новым этапом для всех последующих поисков эффективных катализаторов чередующейся сополимеризации олефинов (и других виниловых мономеров) с монооксидом углерода послужило применение Drent [18] бидентатных фосфорорганических лигандов вместо обычно употребляемых монодентатных лигандов, а также кислот с $pK_a \leq 2$. Было показано, что Pd(CH₃COO)₂ в сочетании с фосфорсодержащими бидентатными лигандами и кислотой с $pK_a \leq 2$ ведет в среде метанола активную сополимеризацию этилена и CO с образованием высокомолекулярного чередующегося сополимера (M_n до 3.0×10^4). Выход сополимера достигал 6000 г/г Pd ч. Позднее [19–21] было сообщено, что чередующиеся сополимеры CO и пропилена или бутена-1, а также тройные сополимеры, содержащие CO, этилен и высший α-олефин, могут быть получены в аналогичных условиях. Включение высшего α-олефина в структуру чередующегося сополимера приводит к снижению его температуры плавления.

Использование монодентатного фосфорорганического лиганда (например, PPh₃) в сочетании с *n*-толуолсульфокислотой в среде ледяной уксусной кислоты позволяет получать чередующийся сополимер этилена и CO со скоростью до 1000 г/г Pd ч [22–24]. Однако применение в этом случае бидентатных лигандов повышает скорость сополимеризации еще в несколько раз.

В табл. 2 суммированы патентные данные по синтезу сополимеров этилена и CO в присутствии эффективных катализитических систем и индивидуальных Pd-комплексов. Как видно, наиболее активной катализитической системой является Pd(CH₃COO)₂–CF₃COOH–1,3-бис-(ди-2-метоксицифенилфосфино)пропан (I) [20, 21]. В этом случае скорость сополимеризации может достигать 33000 г/г Pd ч (при общем давлении 9 МПа). Осуществление реакции сополимеризации при более низком давлении [25] и температуре [26] приводит к снижению скорости сополимеризации и выхода сополимера. Детальное изучение влияния этих параметров на кинетику сополимеризации этилена и CO и MM образующихся сополимеров выполнено в работах [27–29] при использовании катализитических систем Pd(CH₃COO)₂–PPh₂(CH₂)_nPPh₂–CF₃COOH (и *p*-CH₃C₆H₄SO₃H), где *n* = 3 и 4.

Как правило, процесс сополимеризации этилена и CO под действием $Pd(CH_3COO)_2$ и различных Pd-комплексов проводится в достаточно полярной среде. Предпочтительно применять метанол, либо такие растворители как ацетон, ТГФ, МЭК, нитрометан, этиленгликоль или диэтиленгликоль, диглим и триглим [20, 30, 31]. При этом для создания более высокой каталитической активности в этих растворителях необходимо присутствие по крайней мере следовых количеств, а то и нескольких процентов метанола или воды [25, 31–33]. В отсутствие последних наблюдается большой индукционный период и низкая скорость сополимеризации [32]. В работе Vavasori и Toniolo [34] впервые выполнено детальное исследование промотирующего влияния микроколичеств воды на выход сополимера в присутствии каталитической системы $Pd(CH_3COO)_2-p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$ – 1,3-бис-(дифенилфосфино)пропан (II). Сополимеризацию можно проводить не только в жидкой, но и в газовой фазе. В случае нанесения $Pd(CH_3COO)_2$ в сочетании с дифосфином и HBF_4 на порошок чередующегося сополимера этилена и CO и проведения сополимеризации этилена и CO в газовой фазе скорость реакции практически сравнима со скоростью процесса в среде метанола [34–38]. При этом присутствие в реакционной зоне следов метанола обязательно. Сообщается также о возможности применения в качестве носителя катализатора других органических полимеров [38] или окиси кремния [39].

Сополимеризация в присутствии различных индивидуальных комплексов палладия [31–33, 40–42] характеризуется несколько меньшей скоростью реакции, а замена ацетата палладия на ацетат никеля, кобальта, меди или серебра снижает скорость сополимеризации в десятки раз [18, 43]. Недавно было показано, что в случае дифосфинового комплекса палладия сополимеризация этилена и CO может быть осуществлена в среде толуола со скоростью до 2900 г/г Pd ч при использовании вместо кислоты *трет*-бутилалюмоксана [44–47].

Вместо обычно применяемых кислот (CF_3COOH или $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$) можно с такой же эффективностью использовать их медные соли или сульфаты или перхлораты никеля, меди, железа, циркония или ванадия [21, 48, 49]. Было показано, что скорость сополимеризации этилена и CO уменьшается в ряду $CF_3SO_3H > CH_3C_6H_4SO_3H > CF_3COOH > C_6H_5COOH \approx HBF_4 > CCl_3COOH > C_6H_3Cl_2COOH > HCl$ [35, 48]. Сообщается также об активирующем действии перхлорной [25] и фосфорной [50] кислот (табл. 2). Использование других кислот, таких как винная, аскорбиновая, лимонная или щавелевая приводит к заметному снижению каталитической активности катализатора [25, 29, 51].

Зависимость скорости сополимеризации этилена и CO возрастает в ряду дифосфинов [40, 48,

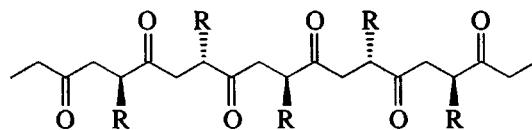
51–54] 1,3-бис-(дифенилфосфино)метан (III) < < 1,3-бис-(дифенилфосфино)гексан (IV) < 1,4-бис-(метилбутилдифенилфосфино)бутан (V) < < 1,4-бис-(дибутилдифенилфосфино)бутан (VI) < < 1,3-бис-(дифенилфосфино)этан (VII) < 1,3-бис-(дибутилдифенилфосфино)бутан (VIII) < 1,3-бис-(дифенилфосфино)пентан (IX) < 1,3-бис-(ди-*n*-бутилдифосфино)пропан (X) < 1,3-бис-(дифенилфосфино)бутан (XI) < (II) < (I).

Скорость сополимеризации обычно уменьшается во времени, а ММ растет [19, 31]. Катализатор сохраняет длительно свою активность во времени, и сополимеризация может быть продолжена на фильтрате после отделения сополимера [55, 56].

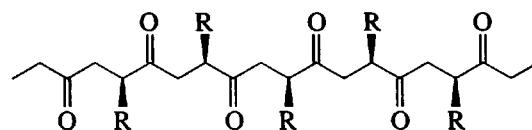
Отмечается, что добавление в каталитическую систему некоторых окислителей (например, хинонов) приводит к повышению выхода сополимера [34, 48, 57–59]. Однако, как было показано в работе [29], на начальную скорость и выход сополимера оказывает влияние мольное отношение бензохинон : $Pd(CH_3COO)_2$ и присутствие в реакционной зоне микроколичеств воды [34].

В последние годы появились сообщения итальянских исследователей о возможности использования в качестве лигандов также и азотсодержащих соединений [60–64]. Вместо обычно применяемых кислот (CF_3COOH , $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$ и т.п.) практически с такой же эффективностью могут быть использованы арил- и фторсодержащие арилбораны или их соли Na и Li [65].

Бинарная сополимеризация пропилена и высших α -олефинов с CO. О возможности сополимеризации пропилена и CO под действием палладиевого катализатора $Pd(CN)_2$, без указания свойств полученного сополимера сообщалось в работе [11]. Поэтому, по-видимому, первым сообщением о синтезе чередующегося сополимера пропилена и CO следует считать патент [19]. Активность пропилена была примерно на ~1 порядок ниже, чем в реакции CO и этилена. Вовлечение в реакцию сополимеризации с CO пропилена и других высших α -олефинов открывает большие перспективы для синтеза чередующихся сополимеров, которые могут иметь изотактическое



или синдиотактическое строение



В реакцию сополимеризации с CO могут быть вовлечены олефины с внутренней двойной связью. Так, в работе [66] показано, что активность *цик*-бутена-2 на ~1 порядок ниже, чем у бутена-1.

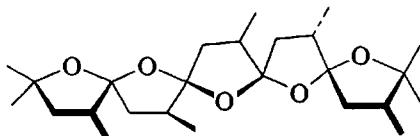
Таблица 2. Бинарная сополимеризация этилена и окиси углерода

Соединение металла	Кислота	Фосфин*	Другие соединения	Давление ($C_2H_4 + CO$), МПа	$T, ^\circ C$	Растворитель	Скорость сополимеризации, г/г Pd ч	Свойства сополимера	Литература
$Ni(CH_3COO)_2$	$CH_3C_6H_4SO_3H$	II		4.0	135	CH_3OH	100	$M_n = 150$	[18]
$Co(CH_3COO)_2$	$CH_3C_6H_4SO_3H$	II		4.0	135	CH_3OH	60		[18]
$Cu(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	II		5.5	80	CH_3OH	63		[43]
$Pd(C_5H_7O_2)_3$	$CH_3C_6H_4SO_3H$	PPh_3		4.0	90	CH_3COOH	1670	$T_{пл} = 240^\circ C$	[22]
		PPh_nEt_{3-n}							[23]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3SO_3H	II		4.0	90	CH_3OH	6900	$M_n = 8500$	[48]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	II		4.0	90	CH_3OH	6000	$M_n = 8500$	[48]
$Pd(CH_3COO)_2$	CCl_3COOH	II		4.0	90	CH_3OH	300	$M_n = 6000$	[48]
$Pd(CH_3COO)_2$	$CH_3C_6H_4SO_3H$	II		4.0	90	CH_3OH	6200	$M_n = 9000$	[48]
$Pd(CH_3COO)_2$	HBF_4	II		4.0	90	CH_3OH	5000	$M_n = 6500$	[48]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I		4.0	85	CH_3OH	10200	$[\eta] = 1.5 \text{ дл/г}$	[25]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I		5.0	90	CH_3OH	17000	$[\eta] = 1.0 \text{ дл/г}$	[26]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I		8.0	90	CH_3OH	33000	$[\eta] = 1.9 \text{ дл/г}$	[115]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I	$HClO_4$ (70%-ный раствор)	5.5	90	CH_3OH	18500	$[\eta] = 2.8 \text{ дл/г}$	[25]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I	H_3PO_4	6.0	90	CH_3OH	6160		[50]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	XII	бензохинон	5.5	97	CH_3OH	20000	$[\eta] = 0.9 \text{ дл/г}$	[59]
$Pd(CH_3COO)_2$	CF_3COOH	I	бензохинон	5.5	97	CH_3OH	12200	$[\eta] = 1.0 \text{ дл/г}$	[59]
$II \cdot Pd(CH_3CN)_2 \cdot (BF_4)_2$	$CH_3C_6H_4SO_3H$			4.0	70	ДХЭ	850	$[\eta] = 2.4 \text{ дл/г}$	[31]
$II \cdot Pd(CH_3CN)_2 \cdot (BF_4)_2$				7.0	66	$CH_3NO + CH_3OH$	3600		[33]
$II \cdot Pd(BF_4)_2 \cdot HBF_4$				5.0	100	CH_3OH	600	$M_n = 7500$	[18]
$Pd(CH_3CN)_2 \cdot (O_3SC_6H_4CH_3)_2$		II		4.5	84	CH_3OH	6000	$M_n = 10600$	[48]
$Pd(CH_3CN)_2 \cdot (O_3SC_6H_4CH_3)_2$		XIII		5.5	85	CH_3OH	6600	$[\eta] = 0.4 \text{ дл/г}$	[34]
$Pd[Pd(O_2CNEt_2)_2 \cdot NHEt_2]_2$	CF_3COOH	II		5.5	80	CH_3OH	2000		[39]
$I \cdot Pd(CH_3COO)_2$			<i>трет</i> -Бутилалюмоксан	5.0	70	Толул	2400		[44]
$Pd(CH_3COO)_2$	$HBF_4 \cdot 5H_2O$	II		5.0	85	Газовая фаза	16000		[38]
$[II \cdot Pd(H_2O)(CH_3C_6H_4SO_3)]^+$ $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$				4.3	90	CH_3OH	6000		[41]
<i>транс</i> - $[(P(C_6H_{13})_3)_2 \cdot Pd(H)(H_2O)]^+(BF_4)^-$ + $CH_3C_6H_4SO_3H$		II		6.8	75	ДХЭ + 1% CH_3OH	233	$M_w = 1.72 \times 10^6$	[42]
				6.8	75	CH_3OH			

* XII – 2,2-Диметил-1,3-бис-(2-метоксидифенилфосфино)пропан; XIII – 2-Метил-2-(метилдифенилфосфино)-1,3-бис-(дифенилфосфино)пропан.

При этом образуется олигомер, тогда как в случае сополимеризации CO и бутена-1 получается сополимер с $M = 4.0 \times 10^4$. Предполагается, что в процессе сополимеризации *цис*-бутен-2 изомеризуется в бутен-1. Отмечается также, что *транс*-бутен-2 неактивен в сополимеризации с CO.

Необычным при сополимеризации α -олефинов и CO является образование сополимеров, имеющих спирокетальную структуру [67–69]



Это происходит чаще всего при проведении реакции при низкой температуре (в случае пропилена), но при сополимеризации высших α -олефинов (например, гептена-1) и CO присутствие спирокетальной наряду с обычной 1,4-кетонной структурой наблюдается даже при проведении реакции сополимеризации при 50°C [66].

В табл. 3 представлены наиболее характерные примеры, иллюстрирующие условия и свойства получаемых сополимеров α -олефинов и CO. Для катализитической системы $Pd(CH_3COO)_2-CF_3COOH-II$ при сополимеризации CO с этиленом, пропиленом и бутеном-1 скорость реакции в сопоставимых условиях снижается соответственно с 6000 до 400 и 250 г/г Pd ч [19]. Аналогичная зависимость имеет место при катализитической сополимеризации этилена и α -олефинов в присутствии катализаторов Циглера–Натта и в ряду этилен–пропилен–гептен-1 при использовании в качестве катализатора комплекса $[II \cdot Pd(CH_3CN)_2] \cdot (BF_4)_2$ в среде нитрометан–метанол. Для этого же комплекса в среде 1,2-дихлорэтана замена пропилена на бутен-1 или гексен-1 практически не влияет на скорость сополимеризации и ММ образующегося сополимера [70].

Зависимость скорости сополимеризации и некоторых свойств сополимеров пропилена и CO от типа применяемого фосфина представлено в табл. 4. В ряду дифенилфосфиналов $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ наиболее высокая скорость сополимеризации наблюдается при применении фосфинов с $n = 3$ и 4, т.е. как и при сополимеризации этилена и CO. Активность катализатора $Pd(CH_3COO)_2-p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$ при сополимеризации пропилена и CO возрастает в следующем ряду фосфинов: II < X < V [71].

Чередующаяся сополимеризация α -олефинов и CO, катализируемая хиральными комплексами палладия, является перспективным методом получения оптически активных сополимеров, в основном, по двум причинам: 1) хиральность основной цепи может быть обеспечена путем использования прохиральных мономеров; 2) наличие в цепи кетонных групп облегчает проведение дальнейшей функционализации таких полимеров.

Примеры успешной асимметричной чередующейся сополимеризации пропилена и CO и образование сополимеров с высокой степенью стереорегулярности под действием палладиевых комплексов с хиральными *цис*-бидентатными лигандами сообщены в работах [66, 72, 73]. В работе [74] показано, что применение палладиевого комплекса с несимметричным фосфин–фосфитным лигандом позволяет получить изотактический сополимер пропилена и CO с высоким коэффициентом оптического вращения $[\Phi]_D = +40^\circ$.

Тройная сополимеризация этилен–CO– α -олефин. В табл. 5 содержатся примеры наиболее активных катализитических систем и условия тройной сополимеризации этилен–CO– α -олефин. Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что оптимальными условиями для сополимеризации является требование выдерживания мольного соотношения мономеров CO : C_2H_4 : α -олефин близким к 1 : 1 : 1. Понижение или повышение этого соотношения особенно C_2H_4 : CO и α -олефин : CO приводят к снижению скорости сополимеризации и ММ сополимеров (табл. 6).

Фосфинпалладиевые катализаторы чередующейся сополимеризации олефинов и CO обычно не теряют свою активность при хранении в толуоле [27], метиловом спирте, ацетоне или метилациате [75]. В то же время наблюдается снижение характеристической вязкости сополимера, причем тем больше, чем дольше хранится катализическая система. На основании косвенных данных можно полагать, что концентрация катализически активных центров является лишь небольшой частью общей концентрации палладиевых соединений в реакционном растворе, состав и строение которых может быть разным. Так, для системы $Pd(CH_3COO)_2-CF_3COOH-II$ показано, что снижение общей концентрации компонентов в 2 раза практически не снижает выход сополимера, но приводит к повышению характеристической вязкости с 1.88 до 2.28 дL/g [75]. Процесс сополимеризации может проводиться на фильтрате после отделения полимера от жидкой фазы. Установлено, что при сополимеризации на фильтрате, содержащем 66 мас.% от начальной концентрации палладия скорость сополимеризации снижается с 14 000 до 12 000 г/г Pd ч, но при этом слегка возрастает характеристическая вязкость и температура плавления сополимера [25].

В патенте [76] приведены примеры, иллюстрирующие влияние хинона, природы α -олефина и типа фосфина на скорость, характеристическую вязкость и температуру плавления образующихся сополимеров. Так введение 1,4-бензохинона в катализическую систему $Pd(CH_3COO)_2-CF_3COOH-II$ повышает скорость при тройной сополимеризации CO– C_2H_4 – C_3H_6 почти в 4 раза (с 3100 до 11 800 г/г Pd ч) при увеличении характеристической вязкости с 1.1 до 1.4 дL/g.

Таблица 3. Бинарная сополимеризация пропилина или высших α -олефинов и монооксида углерода

	Соединение металла	Кислота или соль	Фосфин L*	Другие соединения	T, °C	Растворитель	w, г/г Pd ч	Свойства сополимера	Литература	
Пропилен-СО										
ВЫСКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	LPd(CH ₃ CN) ₂		PPh ₃		50	1,2-ДХЭ	4.7	Олигомер	[70]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		II		50	1,2-ДХЭ	490	T _c = -8°C	[79]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		XIV		50	1,2-ДХЭ	127	T _c = 8.9°C	[79]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		XIV		45	CH ₃ CN-CH ₃ OH	10	M _n = 5.2 × 10 ³	[72]	
	[LPd(CH ₃)(CH ₃ CN)] · (BAr ₄)		XV		20	CH ₂ Cl ₂		M _w = 10.4 × 10 ⁴	[74]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		II		20	CH ₂ Cl ₂ + 0.5%CH ₃ OH	55.5	M _w = 2.3 × 10 ⁵	[80]	
						CH ₂ Cl ₂ + 0.5%H ₂ O	51.9	M _w = 2 × 10 ⁵		
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	II	Бензохинон	40	C ₄ H ₉ OH-C ₇ H ₈ -CH ₃ OH	125	M _w = 6.6 × 10 ⁴	[73]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	II	Бензохинон	50	TГФ-CH ₃ OH-HC(OCH ₃) ₃	39.3	M _w = 3.7 × 10 ⁴	[73]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	II	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	42	TГФ-CH ₃ OH 1 : 6	350	M _w /M _n = 1.2 [η] = 0.57 дл/г	[69]	
Серия Б том 40 № 3 1998	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	II	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	42	TГФ-CH ₃ OH 16 : 1	150	[η] = 0.80 дл/г	[69]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	V		70	CH ₃ OH	1190		[71]	
	Бутен-1-СО									
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		II		30	CH ₃ OH	170	M _n = 2 × 10 ⁴	[70]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	CF ₃ COOH	II		90	CH ₃ OH	250		[19]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		XIX		30	CH ₃ OH-CH ₃ NO ₂	70	M _w = 3.8 × 10 ⁴	[66]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		II		30	CH ₃ OH	160	M _n = 2.5 × 10 ⁴	[70]	
	[LPd(CH ₃ CN) ₂] · (BF ₄) ₂		XIV		30	CH ₃ NO ₂ -CH ₃ OH	10	M _n = 10 ³	[32]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	X	Нафтахинон	40	TГФ-CH ₃ OH	167		[116]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	X	Нафтахинон	35	TГФ-CH ₃ OH	18.5	M _w = 10.3 × 10 ³	[117]	
Серия А том 41 № 3 1999	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	X	Нафтахинон	50	TГФ-CH ₃ OH	28.2	M _w = 35.1 × 10 ³	[117]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	X	Нафтахинон	50	TГФ-CH ₃ OH (Тетрадецин-1 + октадецин-1)-СО	12.7	M _w = 20.3 × 10 ³	[117]	
	Pd(CH ₃ COO) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	X	Нафтахинон	35	TГФ-CH ₃ OH	19.0	M _w = 7.8 × 10 ³	[117]	

* XIV – 4-транс-(2,2-диметил-1,3-диоксалан-4,5-диил)-бис-дифенилfosфин; XV – (R)2-(дифенилfosфино)-1,1-бинафтален-2-ил-(S)-1,1,-бинафтален-2,2-диилfosфит; XIX – 1,2-бис-(2,5-диметилфосфолано)бензол.

Таблица 4. Влияние природы фосфина на скорость сополимеризации пропилена и CO и свойства сополимеров [70, 74] (катализатор $[LPd(CH_3CN)_2](BF_4)_2$, $T = 50^\circ C$, растворитель 1,2-ДХЭ + 1% CH_3OH)

Фосфин L*	w, г/г Pd ч	Региорегулярность "голова-хвост"	Стереорегулярность, %	$T_{пл}$, °C	T_c , °C
VII	19.8	58	—	—	-10.7
II	490	55	48	Аморфный	-8.0
XI	450	79	—	142	21
IX	6.6	85	—	—	—
IV	0.94	—	—	—	—
XIV	127	79	55	129	8.9
XVI	4.7	>95	34	—	—
XVII	69	>95	30	Аморфный	21
XVIII	127	61	49	Аморфный	-5

* XVI – 1,4-бис-(дихлортолидифенилфосфино)бутан; XVII – 1,4-бис-(дифтортолидифенилфосфино)бутан; XVIII – 2,2-бис-(дифенилфосфино)-1,1-бинафтил.

Замена пропилена на октен-1 приводит к небольшому повышению скорости сополимеризации (с 11800 до 13800 г/г Pd ч) при неизменной ММ. Введение додецина-1 вместо пропилена снижает скорость сополимеризации в 5 раз и увеличивает ММ почти в 2 раза. Использование вместо CF_3COOH медной соли $Cu(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2$ способствует повышению скорости сополимериза-

ции и температуры плавления сополимера (с 200 до $230^\circ C$) без изменения ММ.

Для системы $Pd(CH_3COO)_2\text{--}CF_3COOH$ –II замена пропилена на бутен-1 повышает скорость сополимеризации с 4950 до 5650 г/г Pd ч и характеристическую вязкость с 0.4 до 0.6 дл/г, тогда как применение октена-1 резко снижает скорость (в 5 раз) и характеристическую вязкость с 0.4 до 0.28 дл/г [20]. При использовании фосфина XII в сочетании с 1,4-бензохиноном при сополимеризации CO, C_2H_4 и октена-1 скорость сополимеризации снижается в 3 раза, ММ возрастает в 2 раза, а температура плавления увеличивается с 230 до $240^\circ C$ [75].

Для системы $Pd(CH_3COO)_2$ –дифосфин– $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$ скорость сополимеризации CO, C_2H_4 и C_3H_6 уменьшается в следующем ряду применяемых фосфинов [48]: II > XI > V > VI. Показано, что замена CF_3COOH на CF_3COOCH_3 повышает скорость сополимеризации CO и C_2H_4 с 4300 до 11000 г/г Pd ч, а при сополимеризации CO, C_2H_4 и C_3H_6 значительно уменьшает отложение сополимера на стенах реактора [77]. Влияние температуры на скорость и свойства тройных сополимеров, полученных на системе $Pd(CH_3COO)_2\text{--}CF_3COOH$ –(II), показано в табл. 7.

Механизм чередующейся сополимеризации олефинов и CO. На основе имеющихся на сегодня данных по исследованию чередующейся сополимеризации олефинов и CO основные стадии механизма сополимеризации для пары мономеров этилен–CO могут быть представлены в следующем виде.

Таблица 5. Тройная сополимеризация этилен– α -олефин–CO

Соединение металла	Кислота или соль	Фосфин	$P(C_2 + C_n + CO)$, МПа	T , °C	Растворитель	w, г/г Pd ч	Свойства полимеров	Литература
Этилен–пропилен–CO								
Pd(CH_3COO) ₂	CF ₃ COOH	II	7.9	80	CH ₃ OH	9300	$[\eta] = 2.2$ дл/г, $T_{пл} = 221^\circ C$	[25]
Pd(CH_3COO) ₂	CF ₃ COOH	I	8.0	90	CH ₃ OH	14000	$[\eta] = 1.5$ дл/г, $T_{пл} = 237^\circ C$	[25]
Этилен–бутен-1–CO								
Pd(CH_3COO) ₂	CF ₃ COOH	II	5.5	85	CH ₃ OH	5650	$[\eta] = 0.6$ дл/г, $T_{пл} = 244^\circ C$	[20]
Этилен–бутен-2–CO								
Pd(CH_3COO) ₂ Cu($CH_3C_6H_4SO_3$) ₂	II		4.5	80	CH ₃ OH	1000		[118]
Этилен–изобутен–CO								
Pd(CH_3COO) ₂ Cu($CH_3C_6H_4SO_3$) ₂	II		4.5	90	CH ₃ OH	268	$T_{пл} = 225^\circ C$	[119]
Этилен–октен-1–CO								
Pd(CH_3COO) ₂	CF ₃ COOH	I	5.6	76	CH ₃ OH	13800	$[\eta] = 1.1$ дл/г, $T_{пл} = 230^\circ C$	[76]
Этилен–додецен-1–CO								
Pd(CH_3COO) ₂	CF ₃ COOH	II	5.4	70	CH ₃ OH	2600	$[\eta] = 2.1$ дл/г, $T_{пл} = 240^\circ C$	[20]

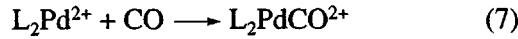
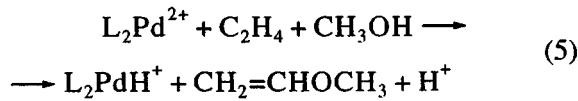
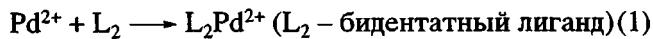
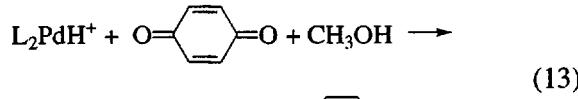
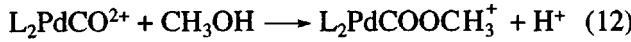
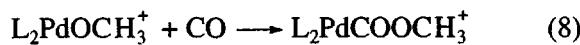
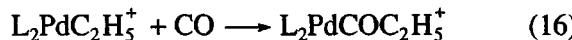
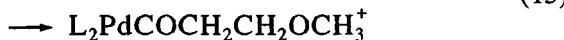
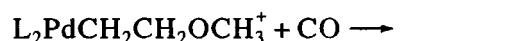
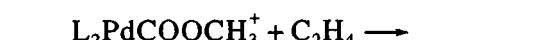
Формирование активных центров*Инициирование**Рост цепи**Передача цепи*

Таблица 6. Влияние состава мономерной смеси при тройной сополимеризации на скорость и характеристическую вязкость сополимеров [26]
(катализатор $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CF}_3\text{COOH-I}$, растворитель CH_3OH)

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO}$	$\text{C}_3\text{H}_6 : \text{CO}$	$w, \text{г/г Pd ч}$	$[\eta], \text{дл/г}$
85	1.5	0.9	0.6	6200	1.1
85	1.5	0.9	0.9	5500	1.0 [76]
85	1.5	0.5	0.3	3900	0.9
85	1.5	3.2	2.0	1100	0.4
80	1.5	1.1	0.7	7000	2.2 [75]
75	1.5	1.5	1.0	5500	2.6
75	1.6	0.3	0.2	3000	1.8

Таблица 7. Влияние температуры на скорость сополимеризации и свойства тройных сополимеров (этилен- CO -пропилен)
(катализатор $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CF}_3\text{COOH-II}$, растворитель CH_3OH)

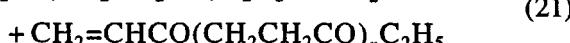
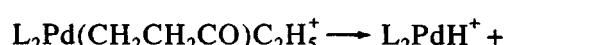
$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общее}}, \text{МПа}$	$w, \text{г/г Pd ч}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Лите-ратура
40	5.6	200	2.4	218	[76]
45	4.5	188	1.4	178	[120]
45	4.5	320			[121]
50	5.4	1700	0.8	238	[25]
55	5.6	1200	1.0	221	[76]
60	4.5	940	0.7	214	[120]
70	5.5	2700	0.55	238	[120]



кетоэфир



дикетон

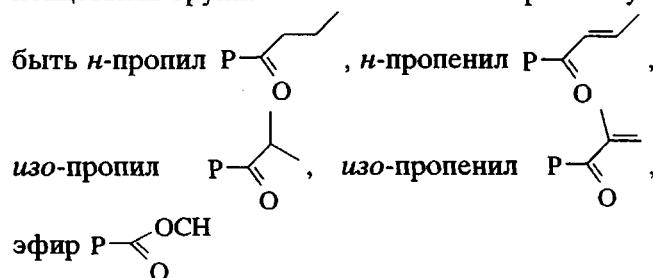
Обрыв цепи

Эффективные катализаторы чередующейся сополимеризации олефинов и CO образуются при взаимодействии соединений палладия (предпочтительно карбоксилатов Pd) с бидентатными лигандами (главным образом фосфорсодержащими соединениями). Необходимым условием образования активного катализатора является присутствие в реакционной среде не менее чем эквимольных количеств к Pd кислоты, имеющей показатель $pK_a < 2$.

Первой стадией при формировании катализически активных центров является реакция образования d^8 квадратно-плоскостного катионного палладиевого комплекса L_2Pd^{2+} (реакция (1)). В дальнейшем в результате реакций (2)–(6) образуются метоксильные и гидридные палладиевые частицы, которые участвуют в реакциях инициирования (8)–(10). При этом в зависимости от типа инициирующей частицы (метоксильная или гидридная) растущие макромолекулы будут иметь концевые сложноэфирную $-COOCCH_3$ (реакция (14)), метоксильную (реакция (15)) или алкильную (реакция (16)) группы.

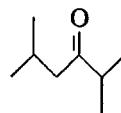
Основным агентом передачи полимерной цепи при чередующейся сополимеризации этилена и CO является метанол. В зависимости от того, через какой мономер (CO или этилен) соединен Pd с растущим концом макромолекулы, "мертвые" макромолекулы будут иметь структуру диэфира (реакция (17)), кетоэфира (реакция (18)) или дикетона (реакция (19)). При чередующейся сополимеризации этилена и CO могут иметь место также реакции спонтанного обрыва (β -элиминирования) (реакции (20), (21)). В этом случае образуются макромолекулы со структурой кетоэфира и виниловой связью на одном конце полимерной цепи. Однако при сополимеризации этилена и CO в среде метанола вероятность протекания этих реакций мала. При проведении же реакции в сильно полярной, но аprotонной среде [78] и при сополимеризации CO с высшими α -олефинами в образующихся чередующихся сополимерах присутствует до 50% винилкетонных концевых групп.

При сополимеризации CO и пропилена последний включается в цепь в основном в 1,2- и 2,1-положения; лишь небольшая фракция имеет включение пропилена в положение 1,3. По данным ЯМР ^{13}C в зависимости от условий синтеза концевыми группами в этих сополимерах могут

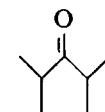


Сополимеры пропилена и CO, полученные на палладиевых комплексах, содержащих в своем

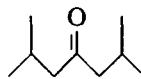
составе арилдифосфины, характеризуются умеренной региорегулярностью [79, 80]. Карбонильный спектр ЯМР ^{13}C сополимера представляет триплет, который может быть отнесен к трем возможным комбинациям из двух пропиленовых звеньев и карбонильной группы:



"голова к хвосту" 211.9 м. д.



"голова к голове" 215.8 м. д.



"хвост к хвосту" 207.7 м. д.

Более высокая региорегулярность наблюдается для сополимеров, полученных на катализаторах, содержащих алкилдифосфины [79, 81]. Van Doorn с сотр. [67] впервые наблюдали в сополимере пропилена и CO присутствие спирокетальных структур наряду с обычной кетонной структурой. Для объяснения возможности образования спирокетальной структуры Batistini и Consiglio [68] предложили механизм инициирования через карбеновый центр. Позднее в обзоре [82] предложен tandemный механизм образования полиспирокетальной структуры и рассмотрены общие черты и отличия катализаторов Циглера–Натта полимеризации олефинов и Pd-катализаторов для сополимеризации олефинов и CO.

Структура, свойства и некоторые области применения статистических и чередующихся сополимеров олефинов и CO

На первом этапе сополимеры этилена и CO были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Как известно, насыщенные кетоны имеют сильную характеристическую полосу поглощения в области 1715 cm^{-1} , и эта же полоса наблюдается в статистических сополимерах этилена и CO. Однако в случае чередующегося сополимера этилена и CO эта полоса сдвигается в область 1695 cm^{-1} . Применение спектроскопии ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C позволило определить не только состав статистического сополимера, но и распределение сомономеров по цепи, характеристику концевых групп, разветвлений и конформационные переходы [83].

Кристаллическая структура сополимера этилена и CO с различным соотношением мономеров в полимере изучалась в работах [84–86]. В 1961 г. Chatani с сотр. [84] впервые определили параметры кристаллической структуры чередующегося сополимера этилена и CO ($T_{\text{пл}} = 175\text{--}185^{\circ}\text{C}$) при изучении ориентированных пленок. Сополимер был получен методом радиационной сополимеризации.

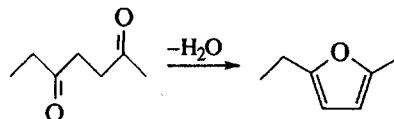
В 1991 г. Lommerts с сотр. [86] установили, что чередующийся сополимер, полученный этим способом, имеет структуру, которую они назвали β -структурой, причем αb – проекция орторомбической ячейки этой структуры подобна той, которую имеет ПЭ. Чередующийся сополимер этилена и CO, полученный каталитическим методом, имеет $T_{\text{пл}} = 250\text{--}260^{\circ}\text{C}$ и характеризуется так называемой α -структурой. Конформация основной полимерной цепи является одинаковой для обеих структур, однако упаковка их сильно различается. Это различие может быть приписано разной ориентации карбонильных групп по отношению к цепям, расположенным в углах элементарной ячейки. Угол между плоскостью макромолекулы и bc -плоскости составляет 26° для α -структуры и 40° для β -структуры.

В α -структуре преобразованием симметрии, связывающей угловую и центральную цепи, является выражение $1/2 - x, 1/2 + y, z$; тогда как для β -структуры оно будет $1/2 + x, 1/2 - y, z$. Следовательно, разница между двумя структурами может быть описана посредством поворота центральной цепи на угол $\sim 180^{\circ}$ вокруг оси цепи или эквивалентным образом трансляцией центральной цепи на половину размера элементарной ячейки в направлении оси макромолекулы. Для α -структуры ди-поли всех карбонильных групп, находящихся на равной высоте по оси z , ориентированы в одном и том же направлении, тогда как в β -структуре ди-поли карбонильных групп угловой и центральной цепи направлены в разные стороны. Поэтому упаковка α -структуры является более плотной, чем упаковка β -структуры (расчетные плотности 1.383 и 1.297 г/см³ соответственно). Площадь перечного сечения элементарной ячейки перпендикулярно оси волокна составляет 35.2 \AA^2 , которое даже меньше, чем для элементарной ячейки ПЭ (36.2 \AA^2). Экспериментальные данные о плотности чередующегося сополимера этилена и CO, размерах кристаллической ячейки и $T_{\text{пл}}$ в сравнении с аналогичными данными для других полимеров приведены в табл. 8.

Изучением особенностей плавления сополимеров этилена и CO занимались четыре группы исследователей [84, 86–88]. Chatani [84] объяснил повышение температуры плавления у сополимеров по сравнению с ПЭ уменьшением свободы вращения вследствие присутствия карбонильных групп. Starkweather [87] определил теплоту плавления для ряда статистических сополимеров этилена и CO и показал, что для чередующегося со-

полимера $T_{\text{пл}}$ будет равна 244°C , и обусловлено это низкой энтропией плавления. Lommerts с сотр. [86] подробно исследовал плавление низкомолекулярных и высокомолекулярных чередующихся сополимеров и показал, что максимальная $T_{\text{пл}} = 278^{\circ}\text{C}$, теплота плавления 4 кДж/моль (для низкомолекулярных) и 6.2 кДж/моль (для высокомолекулярных), а энтропии плавления равны соответственно 7.3 и 11.3 Дж/моль К. В работе [89] изучены термодинамические характеристики чередующегося сополимера этилена и CO в области $-265 \dots +327^{\circ}\text{C}$.

Методами рентгеноскопии, оптической и электронной микроскопии исследована структура и морфология кристаллов сополимера этилена и CO, полученных при кристаллизации полимера из смеси гексафторизопропанола и гидрохинона [90]. Проницаемость, коэффициенты диффузии и растворимость трех газов (гелия, кислорода и двуокиси углерода) на примере тройного сополимера этилена, пропилена и CO (0.93 : 0.07 : 1) определены в работе [91]. Включение пропилена в полимерную цепь при тройной сополимеризации этилена, пропилена и CO приводит к заметному снижению температуры плавления образующегося тройного сополимера (табл. 9), что положительно сказывается на условиях переработки этих сополимеров. Вследствие высокой температуры плавления сополимеров этилена и CO имеют определенные трудности при их переработке в конкретные изделия, поскольку при повышенной температуре возможно протекание реакции конденсации с образованием фурановых структур в полимерной цепи по схеме [92]



Как уже отмечалось, в случае сополимеров пропилена и α -олефинов с CO возможно образование полиспирокетальной структуры. Для сополимера пропилена и CO полиспирокетальная структура переходит в обычную кетонную при растворении сополимера в гексафторизопропаноле или при нагревании до 70°C с энталпией $(-10.5 \dots -11.8)$ кДж/моль. Это значение близко к рассчитанной величине энталпии (-10.0 кДж/моль) полимеризации ацетона в поликеталь [93]. Для сополимера бутен-1–CO спирокетальная структура достаточно стабильна в твердом полимере, а для сополимера гептен-1–CO она не переходит в кетонную структуру даже при растворении в хлороформе. Следует отметить, что сополимеры, имеющие спирокетальную структуру, по своим физико-химическим свойствам отличаются от сополимеров с кетонной структурой. Так, например, сополимеры бутен-1–CO и гептен-1–CO кетонной структуры полностью растворимы в ацетоне, тогда как эти же сополимеры,

Таблица 8. Температура плавления, плотность и размеры кристаллической ячейки для различных полимеров [103]

Полимер	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г}/\text{см}^3$	Структура	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
ПОК (α -форма)	—*)	1.38	Орторомбическая	6.91	5.12	7.60**)
ПОК (β -форма)	550	1.30	Орторомбическая	7.97	4.76	7.57**)
Полиспирт из ПОК	410	1.08		8.78	5.47	7.47**)
ПВС	540	1.35	Моноклинная ($\beta = 91.7^\circ$)	7.81	2.52	5.51
ПЭ	414	1.00	Орторомбическая	7.40	4.93	2.54**)

Примечание. ПОК – чередующийся сополимер этилена и СО.

*) До плавления ПОК его α -структура переходит в β -структуру при $110^\circ\text{--}130^\circ$.

**) В направлении оси волокна.

содержащие смесь спирокетальной и кетонной структур, в ацетоне нерастворимы [66].

В отличие от статистических сополимеров этилена и СО, которые достаточно легко подвергаются фотодеструкции [94–97], чередующиеся сополимеры являются более стойкими. В работе [98] была изучена фотодеструкция чередующихся сополимеров пропилена с СО и этилена с СО. При фотолизе первого наблюдается потеря массы (в 3 раза быстрее, чем для сополимера этилена и СО), снижение ММ, образование межмолекулярных сшивок, гидроксильных групп, концевых виниловых групп. Образование свободных радикалов при фотолизе и γ -радиолизе чередующегося сополимера этилена с СО, термические и химические превращения в постэффекте при повышении температуры облученных при -196°C сополимеров подробно исследованы в работе [99]. Установлено, что основной процесс фотолиза – разрыв полимерной цепи с образованием алкильных и ацильных радикалов с квантовым выходом 2×10^{-4} и 10^{-3} соответственно. Основные продукты фотолиза сополимера СО, C_2H_4 и C_2H_6 . Механизм термоловиза сополимера при 500 и 600°C изучен в работе [99].

Повышающийся спрос на термостабильные и легко перерабываемые полимерные материалы, имеющие специфические свойства по газопроницаемости, обусловлен расширяющимися потребностями в области упаковки пищевых продуктов. Чередующиеся сополимеры олефинов и

СО в этом отношении особенно привлекательны вследствие высокой термостабильности, химической стойкости, они обладают хорошими барьерными характеристиками (к газам), не уступающими найлону и ПЭТФ, легкостью совмещения с другими упаковочными полимерными материалами (например, найлоном, ПК, ПВС). Вследствие высокой адгезии к органическим и неорганическим материалам чередующиеся сополимеры могут использоваться для создания композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками. В работе [100] приводятся данные о физико-механических свойствах композиции стекловолокна (30%) и тройного сополимера этилена, СО и пропилена. В патентной литературе содержатся многочисленные примеры получения композиций чередующихся сополимеров олефинов и СО практически со всеми полимерами, которые имеются на рынке полимеров. Однако обсуждение этой проблемы выходит за рамки данного обзора. В научной литературе пока имеется лишь одна работа [101], в которой с применением методов ДСК, динамического механического термоанализа, динамического диэлектрического термоанализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии изучены смеси сополимера пропилена и СО с ПММА и показано, что сополимер совмещается с ПММА в любых соотношениях. Сообщается также, что добавка статистического сополимера этилена и СО (до 10 мас. %) к ПЭ приводит к ускорению деструкции смесевых полимерных пленок под действием солнечного света [102].

Из чередующихся сополимеров олефинов и СО могут быть получены высокопрочные волокна с максимальной прочностью 3.8–3.9 ГПа, сохраняющие 85–90% прочности даже при 140°C . Вследствие высокой полярности эти волокна имеют сравнительно низкий крип по сравнению с волокнами из ПЭ или ПЭТФ. Высокоориентированные волокна имеют удлинение при разрыве 4–5% и начальный модуль 50–55 ГПа. В то же время полиспиртовые волокна, полученные из этих сополимеров, имеют разрывную прочность 0.5–0.6 ГПа и модуль 11 ГПа [103].

Таблица 9. Влияние содержания пропилена в тройном сополимере этилена, пропилена и СО на температуру и энталпию плавления [103]

$[\text{C}_3\text{H}_6]$, мол. %	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{пл.}}, \text{Дж}/\text{г}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ насыщенного полимера
0	269	157	257
3	247	129	–
5	232	123	20 (для 6%-ного C_3H_6)
12	206	122	–
15	194–199	98	170 (для 17%-ного C_3H_6)

Низкомолекулярные сополимеры представляют интерес для препаративной органической химии и даже крупнотоннажной химии. Например, этилвинилкетон и 1,4-дикетоны могут быть использованы для получения замещенных циклопентенонов, которые являются структурным элементом натуральных ароматических соединений, обладающих запахом жасмина [104].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большое количество предложенных дифосфиновых Pd-катализаторов для чередующейся сополимеризации олефинов и CO исследование их строения и структуры проводится еще недостаточно активно. Показано, что при синтезе монокомпонентных Pd-катализаторов в присутствии следов воды могут образовываться аквакомплексы, которые по своей катализитической активности сравнимы с катализаторами, полученными *in situ* из дифосфина, PdL_2 и кислоты [67, 105–109]. Сообщается о достаточно активных комплексах с азотсодержащими лигандами [62]. В работе [110] при использовании фенантролиновых комплексов палладия методом ЯМР при низких температурах впервые изучены элементарные стадии внедрения CO и этилена в катализически активные алкильные и ацильные комплексы палладия. Вместо слабо координирующихся анионов CF_3COO^- или $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3^-$ находят все большее применение пентафторменильные анионы бора, подобно тем, которые в настоящее время используются при синтезе полиолефинов под действием металлоценовых катализаторов [111, 112].

Несомненный интерес представляют исследования, направленные на поиск катализаторов, способных вести реакцию сополимеризации CO с олефинами и другими виниловыми мономерами в водной среде. Это позволяет значительно улучшить экологию процесса, существенно снизить расходы на растворитель, его регенерацию и т.п. В работе [113] сообщается о синтезе водорастворимых дифосфиновых и фенантролиновых комплексов палладия, катализическая активность которых существенно ниже активности катализаторов, приведенных в табл. 2 и 3. Можно привести по крайней мере три причины низкой активности водорастворимых палладиевых комплексов:

– Вода более прочно по сравнению с другими растворителями координируется с палладиевым комплексом, поэтому активный центр становится менее доступным для внедрения мономеров.

– В водной среде инициирование полимерной цепи может проходить только в каталитически активном комплексе, содержащем Pd–H-связь, поскольку в этой среде не могут быть образованы комплексы с Pd–OCH₃-связью.

– Растворимость неполярных мономеров в воде значительно ниже, чем в органических растворителях.

Сейчас уже можно считать, что чуть более чем 10-летние поиски различных Pd-катализаторов для чередующейся сополимеризации олефинов и CO привели к разработке технологии синтеза и переработки таких сополимеров, определению некоторых областей их применения. Фирма "Shell" объявила о начале промышленного выпуска тройного сополимера этилена, пропилена и CO под торговым названием "Карилон" на заводе в Каррингтоне (Англия). Начальная мощность около 9100 т/г, однако она может быть быстро удвоена при необходимости. Фирма "British Petroleum" также начинает выпускать опытные партии сополимера под торговым названием "Кетонекс" [14]. С практической точки зрения (в связи с высокой стоимостью палладия) представляют интерес исследования по поиску и созданию эффективных катализаторов чередующейся сополимеризации CO и различных виниловых и диеновых мономеров на основе соединений никеля и кобальта.

Несомненно, что это только первый этап в создании нового поколения функциональных полимеров, которые не могут быть получены другими методами. Открываются определенные перспективы для синтеза чередующихся сополимеров других виниловых, а также диеновых мономеров и CO. Сами чередующиеся сополимеры этого типа могут и будут служить исходным материалом для создания совершенно новых необычных полимерных материалов путем проведения реакций в полимерных цепях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динцес Д.И. // Бюлл. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1939. № 10. С. 31.
2. Colombo P., Kukacka L.E., Fontana J., Chapman R.N., Steinberg M. // J. Polym. Sci. A-1. 1960. V. 4. P. 29.
3. Sen A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 73/74. P. 125.
4. Sen A. // Chemtech. 1986. January. P. 48.
5. Little E.L. Pat. 2641590 USA. 1953.
6. Loeb W.E. Pat. 3083184 USA. 1963.
7. Serres C., Schaffhausen J.G. Pat. 4424317 USA. 1984.
8. Руссиян Л.Н., Матковский П.Е., Лодыгина В.П., Распопов Л.Н., Давыдова Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1297.
9. Reppe W. Pat. 2577208 USA. 1951.
10. Gouch A. Pat. 1081304 Brit. 1967.
11. Fenton D.M. Pat. 3530109 USA. 1970.
12. Nozaki K., El Cerrito. Pat. 3689460 USA. 1972.
13. Nozaki K., El Cerrito. Eur. Pat. 3694412. 1972.
14. Nozaki K. Pat. 3835123 USA. 1974.
15. Shryne T.M., Holler H.W. Pat. 3984388 USA. 1976.
16. Fenton D.M. Pat. 4076911 USA. 1978.

17. *Sen A., Lai T.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3520.
18. *Drent E.* Eur. pat. 0121965. 1984.
19. *Drent E.* Eur. pat. 0181014. 1986.
20. *Van Broekhoven J.A.M., Drent E., Klei E.* Eur. pat. 0213671. 1987.
21. *Van Broekhoven J.A.M., Drent E.* Eur. pat. 0235865. 1987.
22. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. Пат. 1636417 Россия. 1987 // Б.И. 1991. № 11. С. 76.
23. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2181.
24. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
25. *Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0319083. 1988.
26. *Masternbrock B., Petrus L.* Eur. pat. 0442555. 1991.
27. Голодков О.Н., Смирнов В.И., Махаев В.Д., Белов Г.П. // Пласт. массы. 1996. № 6. С. 15.
28. Голодков О.Н., Новикова Е.В., Смирнов В.И., Габутиков М.С., Белов Г.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 12. С. 2000.
29. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419.
30. *Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0301664. 1988.
31. *Zhao A.X., Chien J.C.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2735.
32. *Jiang Z., Dahlen G.M., Houseknecht K., Sen A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 2999.
33. *Wong P.K.* Eur. pat. 0361623. 1989.
34. *Vavasori A., Toniolo L.* // J. Molec. Catal. 1996. V. 110. № 1. P. 13.
35. *Drent E., Keijsper J.J.* Eur. pat. 050850. 1992.
36. *Gautier P.A., Wijngaarden R.L., Keijsper J.J.* Eur. pat. 0534570. 1992.
37. *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0520584. 1992.
38. *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0572087. 1993.
39. *Sommazzi A., Lugli G., Galderazzo F., Belli delle'Amico D., Garbassi F.* Eur. pat. 0559288. 1993.
40. *Belov G.P., Golodkov O.N., Dzhabieva Z.M.* // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 455.
41. *Benetollo F., Bertani R., Bombieri G., Toniolo J.* // Inorg. Chem. Acta. 1995. V. 233. P. 5.
42. *Valli V.L.K., Alper H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 1715.
43. *Sommazzi A., Lugli G., Garbassi F.* Eur. pat. 0560455. 1993.
44. *Brophy J.H., Cooley N.A., Green M.J.* Eur. pat. 0590942. 1993.
45. *Poole A.D.* Eur. pat. 0707025. 1995.
46. *Koide Y., Barron A.R.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 1110.
47. *Koide Y., Bott S.G., Barron A.R.* // Organometallics. 1996. V. 15. P. 2213.
48. *Drent E., Van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. P. 235.
49. *Drent E., Wife R.L.* Eur. pat. 0272728. 1987.
50. *Van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J.* Eur. pat. 0246674. 1987.
51. *Drent E., Van Leeuwen P.W., Wife R.L.* Eur. pat. 0263564. 1987.
52. *Van Dorn J.A., Drent E.* Eur. pat. 0345847. 1989.
53. *Kluzener P.A.A., Snel J.J.M.* Eur. pat. 0489473. 1987.
54. *Van Broekhoven J.A.M., Stil H.A., Keijsper J.J.* Eur. pat. 0443687. 1991.
55. *Brown S.L., Lucy A.R.* Eur. pat. 0314309. 1988.
56. *Brown S.L.* Eur. pat. 0315318. 1988.
57. *Van Doorn J.A., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0300583. 1988.
58. *Van Doorn J.A., Wife R.L.* Eur. pat. 0296687. 1988.
59. *Van Doorn J.A., Meijboom N., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0300583. 1988.
60. *Milani D., Alessio E., Mestroni G., Sommazzi A., Garbassi P., Zangrandi E., Bresciani-Pahor N., Randaccio L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1903.
61. *Milani B., Alessio E., Mestroni G., Zangrandi E., Randaccio L., Consiglio G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. P. 1021.
62. *Milani B., Vicentini L., Sommazzi A., Garbassi F., Chiarparin E., Zangrandi E., Mestroni G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. P. 3139.
63. *Baardman F., Bleeker E.P.P., Broekhoven M.B.H., Crijnen van Beers M.B.H., Drent E., Dulles E.H.F., Jager W.W., Jubb., Van der Made A.W., Scheerman P., De With J.* Eur. pat. 0743336. 1996.
64. *Stewart N.J., Dossett S.J.* Eur. pat. 0759453. 1996.
65. *Baardman F., Jubb J., Scheerman P., Wijngaarden R.J.* Eur. pat. 0742242. 1996.
66. *Jiang Z., Sen A.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 4455.
67. *Van Doorn J.A., Wong P.K., Sudmeijer O.* Eur. pat. 376364. 1989.
68. *Batistini A., Consiglio G.* // Organometallics. 1992. V. 11. P. 1766.
69. *Wong P.K., Van Doorn J.A., Drent E., Sudmeijer O., Stil H.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 986.
70. *Chien J.C.W., Zhao X.A., Xu F.Y.* // Polym. Bull. 1992. V. 28. P. 315.
71. *Klusener P.A.A., Snell J.J.M.* Eur. pat. 0489473. 1991.
72. *Jiang L., Adams S.E., Sen A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2694.
73. *Bronco S., Consiglio G., Hutter R., Batistini A., Suter U.W.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4436.
74. *Nozaki K., Sato N., Takay H.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 9911.
75. *Van Broekhoven J.A.M., Miedema W.* Eur. pat. 0360359. 1989.
76. *Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0257663. 1989.
77. *Van Broekhoven J.A.M., Gautier P.A., Drent R., Miedema W.A.* Eur. pat. 0425009. 1990.
78. *Drent E.* Eur. pat. 0317003. 1988.
79. *Xu F.Y., Zhao X.A., Chien J.C.W.* // Makromol. Chem. 1993. B. 194. S. 2579.
80. *Abu-Surrah A.S., Wursche R., Rieger B., Eckert G., Pechhold W.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4806.
81. *Batistini A., Consiglio G., Suter U.W.* // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 3. P. 303.
82. *Drent E., Budzelaar P.H.M.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 663.
83. *Wu T.K., Oenal D.W., Hoehn H.H.* // Application of Polymer Spectroscopy / Ed. by Brame E.G. New York: Acad. Press, 1978. P. 19.

84. Chatani Y., Takizawa T., Murahashi S., Sakata Y., Nishimura Y. // J. Polym. Sci. 1962. V. 55. P. 811.
85. Chatani Y., Takizawa T., Murahashi S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. P. S27.
86. Lommerts B.J., Klop E.A., Aerts J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 31. P. 1312.
87. Starkweather H.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1977. V. 15. P. 247.
88. Wittwer H., Pino P., Suter V.W. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1262.
89. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В., Голодков О.В., Белов Г.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2.
90. Grayer V., Lommerts B.J., Smith P., Lotz B., Wittmann J.C. // Polymer. 1995. V. 36. № 9. P. 1915.
91. Del Nobile M.A., Mensitier G., Nicolais L., Sommazzi A., Garbassi F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. P. 1261.
92. Kaitzky A.R. Handbook of Heterocyclic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1985.
93. Waywell D.R. // J. Polym. Sci. B. 1970. V. 8. P. 327.
94. Heskins M., Guillet J.E. // Macromolecules. 1968. V. 1. P. 97.
95. Golemba F., Guillet J.E. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 212.
96. Guillet J.E. Polymer Photophysics and Photochemistry. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
97. Guillet J.E., Dhanraj J., Golemba F.J., Hartley G.H. // Adv. Chem. Ser. 1986. V. 85. P. 272.
98. Xu F.Y., Chien J.C.W. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3485.
99. Кузина С.И., Пивоваров А.П., Михайлов А.И., Белов Г.П. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 6.
100. Mapleston P. // Modern Plast. Int. 1995. March. P. 23.
101. Xu F.Y., Chien J.C.W. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 6589.
102. Jabarin S.A., Lofgren E.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 411.
103. Lommerts B.J. // Dissertation. Groningen, 1994.
104. Stetler H., Kuhlman H. // Organic Reactions. 1991. V. 40. P. 407.
105. Pisano C., Consiglio G., Sironi A., Moret M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 421.
106. Benetollo F., Bertani R., Bombieri G., Toniolo L. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 233. P. 5.
107. Джабиева З.М., Козловский В.П., Шульга Ю.М., Додонов А.Ф., Белов Г.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 494.
108. Джабиева З.М., Шульга Ю.М., Белов Г.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1580.
109. Махаев В.Д., Джабиева З.М., Коновалихин С.В., Дьяченко О.А., Белов Г.П. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 8. С. 598.
110. Rix F.C., Brookhart M., White P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 4746.
111. Baardman F., Bradford A.M., Jubb J., Scheerman P., Wijngaarden R.J. Eur. pat. 0702046. 1995.
112. Baardman F., Bradford A.M., Jubb J., Scheerman P., Wijngaarden R.J. Eur. pat. 0733661. 1996.
113. Jiang Z., Sen A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 7215.
114. Grande J.A. // Modern. Plast. Intern. 1997. January. P. 28.
115. Van Broekhoven Y.A.M. Eur. pat. 0361584. 1989.
116. Drent E. Eur. pat. 0516238. 1992.
117. Drent E., Tomassen M.P., Reynhout M.L. Eur. pat. 0468594. 1991.
118. Drent E. Eur. pat. 0315279. 1988.
119. Drent E. Eur. pat. 0264159. 1987.
120. Van Broekhoven J.A.M., Drent E., Klei E. Eur. pat. 0213671. 1986.
121. Geuze M.M., Rosenbrand G.G., Salter J.A. Eur. pat. 0305011. 1988.

Catalytic Copolymerization of Olefins and Carbon Monoxide: A Review

G. P. Belov

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

Abstract—The state-of-the-art in the field of synthesis and characterization of functional polymers obtained by the method of catalytic (statistical and alternating) copolymerization of olefins and carbon monoxide (CO) is reviewed. The features of the synthesis of binary (olefin–CO) copolymers, the effect of various process conditions on the copolymerization rate and some properties of the target copolymers, mechanism of copolymerization, and the structure, properties, and possible applications of the alternating copolymers are considered.