

УДК 541.64:547.313.2

**СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА
И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ
 $Pd(CH_3COO)_2$ -ДИФОСФИН-КИСЛОТА¹**

© 1998 г. Г. П. Белов*, Т. Н. Прудская**, Я. Г. Урман**,
О. М. Карапанян**, О. Н. Голодков*

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

** Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 27.05.97 г.
Принята в печать 03.07.97 г.

Изучено влияние условий синтеза на характеристическую вязкость чередующихся сополимеров этилена иmonoоксида углерода. Методами ЯМР ^{13}C , ЯМР 1H , ГПХ и парофазной осмометрии получены данные о строении и молекулярно-массовых характеристиках сополимеров. Установлены значения K и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка (растворитель *m*-крезол, 30°C): $[\eta] = 2.14 \times 10^{-4} M_n^{0.85}$ (для $M_n = 10^3$ – 10^4) и $[\eta] = 4.31 \times 10^{-4} M_w^{0.76}$ (для $M_w = 10^4$ – 10^6).

Чередующиеся сополимеры олефинов и monoоксида углерода, так называемые алифатические поликетоны являются новым поколением пластиков, обладающих ценным комплексом свойств. Они, в частности, характеризуются высокой температурой плавления (260°C для сополимера CO и C_2H_4 [1, 2], в случае тройного сополимера C_2H_4 –CO– C_3H_6 температура плавления понижается с повышением содержания пропилена [1, 3]), низким криптом [3], хорошей адгезией к органическим и неорганическим материалам, высокими прочностными показателями [4].

Сополимер этилена и monoоксида углерода представляет собой кристаллический полимер, который растворяется в ограниченном числе растворителей (*m*-крезол, гексафтторизопропанол, хлорфенол). Его основные термодинамические свойства изучены методами адиабатической вакуумной и изотермической калориметрии [5]. Присутствие в цепи небольших количеств третьего мономера – пропилена несколько расширяет круг растворителей. Сополимер пропилена и monoоксида углерода (в зависимости от строения и ММ) может проявлять свойства пластика или каучука [6]. Этот сополимер уже растворим в большом числе органических растворителей.

В настоящей работе изучено влияние различных условий синтеза чередующихся сополимеров этилена и monoоксида углерода на характеристическую вязкость сополимеров, а также методами ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H , ГПХ и парофазной осмометрии определены структура и молекулярно-массовые характеристики сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и условия синтеза чередующихся сополимеров этилена и monoоксида углерода описаны в работе [7]. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в *m*-крезоле при 30°C. При парофазной осмометрии применяли осмометр фирмы "Кнауэг", в качестве растворителя – гексафтторизопропанол. При определении молекулярно-массовых характеристик сополимеров использовали метод высокотемпературной ГПХ на приборе фирмы "Waters 150-C ALC/GPC", снабженном рефрактометрическим детектором и автоматическим вводом пробы. При выполнении измерений соблюдались следующие условия хроматографирования: элюент *m*-крезол стабилизированный, колонки Microgel 10³, 10⁵, PL-gel 10⁴, температура 100°C, скорость потока 1 мл/мин, концентрация пробы 2 мг/мл, объем ввода пробы 220 мкл, продолжительность анализа 40 мин.

Образцы растворяли в *m*-крезоле и перед вводом пробы выдерживали при 100°C в течение 30 мин.

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

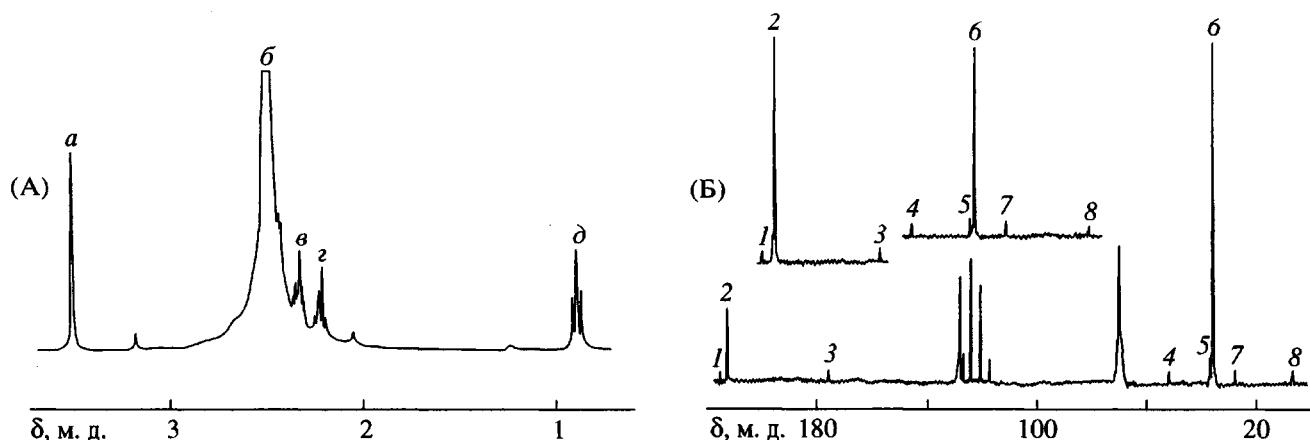


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (А) и ЯМР ^{13}C (Б) сополимеров этилена иmonoоксида углерода.

Калибровку проводили по ПС-стандартам с последующим пересчетом по охарактеризованным образцам сополимеров. Искомая калибровочная зависимость, устанавливающая связь между молекулярной массой M_i и объемом удерживания V_i , имела вид

$$\begin{aligned} \lg M_i = & 19.13951 - 1.9364119 V_i + \\ & + 0.0944681 V_i^2 - 0.0016589 V_i^3 \end{aligned}$$

Погрешность определения значения M_n и M_z составляет 15%, M_w – 10%.

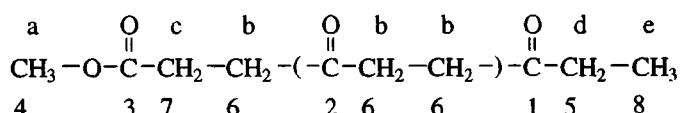
Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H снимали при комнатной температуре на ЯМР спектрометре АМ-360

(фирма “Bruker”, Германия) с рабочей частотой 360 МГц на ядрах ^1H и 90 МГц на ядрах ^{13}C . Растворы образцов готовили в смеси гексафтоторизо-пропанола и дейтеробензола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР сополимеров

Типичные спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C чередующихся сополимеров этилена и monoоксида углерода представлены на рис. 1. Отнесение сигналов сделано по данным работ [3, 8] и показано в табл. 1 и на структурной формуле сополимера (буквами для ядер ^1H и цифрами для ядер ^{13}C)



Спектры ЯМР подтверждают строго регулярное чередование мономеров этилена и monoоксида углерода (в цепи сополимера, полное отсутствие сигналов, характерных для статистических

Таблица 1. ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H спектральные характеристики чередующегося сополимера этилена и monoоксида углерода

ЯМР ^{13}C , м. д.	ЯМР ^1H , м. д.	Отнесение
6.7	0.88	CH_3-CH_2
36.6	2.21	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$
27.5	2.33	$\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$
35.5	2.50	$\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})$
51.9	3.48	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})$
176.0	–	$\text{CH}_3-\text{OC}(\text{O})$
212.2	–	$\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$
216.2	–	$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

сополимеров CO и C_2H_4 [9], и наличие этильных и метоксикарбонильных концевых групп (табл. 2). По отношению интегральных интенсивностей сигналов основной цепи и концевых групп в спектрах ЯМР ^1H , а при небольших ММ – также и в спектрах ЯМР ^{13}C , оценены значения средней степени полимеризации и среднечисленной молекулярной массы M_n . Значения M_n по данным ЯМР удовлетворительно совпадают с результатами, полученными методом парофазной осмометрии (табл. 2).

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

В табл. 2 приведены данные оценки молекулярно-массовых характеристик чередующихся сополимеров этилена и monoоксида углерода,

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

[η], дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$		$\text{CH}_3\text{OC}-/\text{C}_2\text{H}_5\text{C}-$
	по данным ГПХ				ЯМР	ПО*	
0.09	2.0	3.0	4.6	1.5	1.65	1.0	0.94
0.28	6.2	10.7	18.7	1.7	5.0	5.5	0.88
0.51	5.8	9.0	14.9	1.6	9.0	11.0	Не определено
1.05	11.7	30.4	77.2	2.6	14.0	15.0	0.99
1.65	8.9	44.1	214	5.0	10.0	-	-
2.59	36.7	109	203	3.0	-	-	-
3.90	51.6	112.1	195	2.2	-	-	-
5.40	129	237	349	1.8	-	-	-
8.40	187	424	643	2.3	-	-	-

* Парофазная осмометрия.

полученных методами ГПХ, ЯМР и парофазной осмометрии. Как видно, образующиеся сополимеры имеют сравнительно узкое MMP ($M_w/M_n = 1.5$ – 2.6) с несколько асимметричной кривой MMP (рис. 2). В отдельных случаях возможно получение сополимеров, имеющих более широкое MMP. На основе данных парофазной осмометрии и ГПХ были определены коэффициенты K и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = 2.14 \times 10^{-4} M_n^{0.85}$ (для $M_n = 10^3$ – 10^4) и $[\eta] = 4.31 \times 10^{-4} M_w^{0.76}$ (для $M_w = 10^4$ – 10^6).

На рис. 3 представлена графическая зависимость M_w от характеристической вязкости сополимера.

Влияние условий синтеза на характеристическую вязкость сополимеров

Как следует из данных табл. 3, на характеристическую вязкость сополимеров изменение мольного соотношения кислоты : $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ практически не влияет. Следовательно, можно сделать вывод, что кислота (независимо от ее природы) не принимает участия в реакциях обрыва (или передачи) полимерной цепи. Между тем природа



Рис. 2. MMP сополимеров этилена и монооксида углерода. Образец 1 – $[\eta] = 0.28$ дл/г, 2 – $[\eta] = 1.05$ дл/г, 3 – $[\eta] = 8.40$ дл/г.

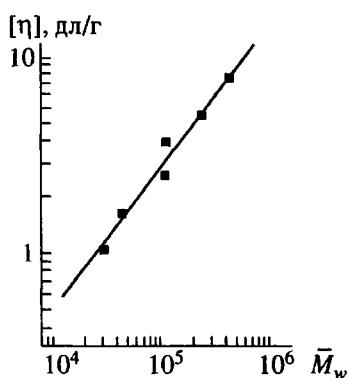


Рис. 3. Зависимость MM сополимера от $[\eta]$.

Таблица 3. Влияние состава катализитической системы сополимеризации CO и C₂H₄ на характеристическую вязкость сополимеров ($Pd(CH_3COO)_2 = 48 \times 10^{-5}$ моль/л, $p_{C_2H_4+CO} = 4$ МПа, $T = 90^\circ\text{C}$)

Мольное отношение X : Pd(CH ₃ COO) ₂	[η], дл/г	Мольное отношение X : Pd(CH ₃ COO) ₂	[η], дл/г
X = CF ₃ COOH		X = ДФФБ	
1	0.20	0.5	0.45
1	0.23	1.0	0.55
10	0.24	1.5	0.70
15	0.26	4.0	0.95
50	0.25	—	—
X = p-H ₃ CC ₆ H ₄ SO ₃ H		X = ДФФПР	
2	0.62	1.0	0.28
5	0.80	1.1	0.32
7	0.82	1.7	0.32
10	0.73	2.0	0.34
15	0.58	—	—
30	0.62	—	—
60	0.75	—	—
70	0.80	—	—
X = HOOC-COOH		X = Бензохинон :	
2	0.33		
5	0.69	: CF ₃ COOH	
10	0.64	0	0.50
20	0.73	3	0.52
—	—	5	0.51
X = Бензохинон :		7	0.45
		10	0.40
: p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H		20	0.40
0	0.8	30	0.58
3	0.64	200	0.42
5	0.94	—	—
7	1.00	—	—

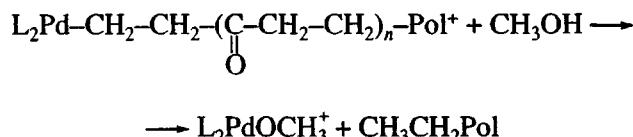
Примечание. ДФФБ – 1,3-бис-(дифенилфосфино)бутан, ДФФПР – 1,3-бис-(дифенилфосфино)пропан.

кислоты оказывает некоторое влияние на характеристическую вязкость сополимера. Так, в случае применения CF₃COOH, в присутствии которой наблюдается наиболее высокая катализическая активность, образуется сополимер с меньшей ММ. Сополимер, синтезируемый в тех же условиях в присутствии *n*-толуолсульфокислоты имеет характеристическую вязкость в ~3 раза выше. Введение в этом случае в катализическую систему окисляющего агента – бензохинона приводит к незначительному увеличению ММ сополимера. Подобной закономерности не наблюдается, если в качестве кислоты используется CF₃COOH.

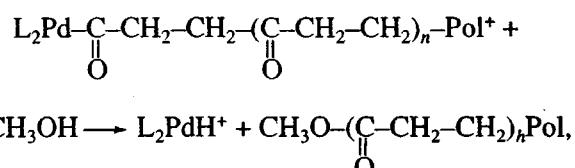
Природа дифосфина, как и мольное соотношение дифосфин : Pd(CH₃COO)₂ влияет на ММ сополимера. Она возрастает при увеличении отношения дифосфин : Pd(CH₃COO)₂, причем наиболее заметно в случае дифенилфосфинбутана.

Анализ ЯМР ¹³C концевых групп низкомолекулярных сополимеров этилена и монооксида углерода показывает наличие эфирных (–COOCH₃) и кетонных (–COCH₂CH₃) групп в соотношении, близком к 1 : 1 (табл. 2). Можно полагать, что такое соотношение возможно при равновероятном протекании двух реакций ограничения полимерных цепей:

реакции протонолиза палладий-алкильной связи



и реакции алкоголиза палладий-ацильной связи



где Pol – полимерная цепь.

Таким образом, совокупность данных по влиянию различных факторов на характеристическую вязкость образующихся сополимеров в сочетании с кинетическими данными [7] свидетельствуют о том, что как формирование катализически активных центров и их стабильность, так и реакции обрыва (и передачи) полимерных цепей при сополимеризации этилена и монооксида углерода под действием катализитической системы Pd(CH₃COO)₂-дифосфин-кислота-бензохинон зависят не только от природы дифосфина и кислоты, но и от мольного соотношения компонентов системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Broekhoven J.A.M., Drent E., Klei E.* Eur. pat. 0213671. 1986.
2. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.Р., Ткаченко С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 593.
3. *Lommerts B.J.* // Dissertation, Groningen, 1994.
4. *Grande J.F.* // Modern Plast. Intern. 1997. January. P. 29.
5. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В., Голодков О.Н., Белов Г.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2.
6. Abu-Surrah A.S., Wursche R., Rieger B., Eckert G., Pechhold W. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4806.
7. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40. № 3. С. 419.
8. *Drent E., Van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. P. 235.
9. Wu T.K., Overall D.V. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1976. V. 17. № 2. P. 693.

Properties of Alternating Ethylene–Monoxide Copolymers Synthesized with Pd(CH₃COO)₂–Diphosphine–Acid Catalytic Systems

G. P. Belov*, T. N. Prudskova**, Ya. G. Urman**, O. M. Karan'yan**, and O. N. Golodkov*

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

** Petrov Plastics Institute,
Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia

Abstract—The effect of the conditions of synthesis on the intrinsic viscosity of alternating ethylene–carbon monoxide copolymers was studied. The structure and molecular mass characteristics of the copolymers were investigated by ¹³C and ¹H NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and vapor-phase osmometry. The values of *K* and α in the Mark–Kuhn–Houwink equation (solvent, *m*-cresol; 30°C) were determined

$$[\eta] = 2.14 \times 10^{-4} M_n^{0.85} \quad (\text{for } M_n = 10^3\text{--}10^4) \text{ and } [\eta] = 4.31 \times 10^{-4} M_w^{0.76} \quad (\text{for } M_w = 10^4\text{--}10^6).$$