

УДК 541(64+127):546.262.3-31:547.313.3

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ<sup>1</sup>

© 2003 г. Г. П. Белов, Б. Л. Психа

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 22.01.2003 г.

Принята в печать 10.04.2003 г.

Разработана кинетическая модель чередующейся сополимеризации монооксида углерода с этиленом в присутствии дифосфиновых комплексов Pd(II). Проведен математический анализ обратной кинетической задачи и оценены константы скорости отдельных стадий сополимеризации. Предложенная модель количественно описывает зависимость начальной скорости процесса от давления сомономеров, кинетические кривые расхода сомономеров и молекулярно-массовые характеристики сополимеров при разных давлениях мономерной смеси CO–этилен.

### ВВЕДЕНИЕ

Кatalитическая чередующаяся сополимеризация монооксида углерода с олефинами, диенами, различными виниловыми мономерами уже более десяти лет привлекает внимание исследователей крупных университетских центров и фирм, производящих полимеры.

Этот интерес обусловлен возможностью вовлечь в полимерный синтез новый сомономер – монооксид углерода для получения широкого спектра полимерных и олигомерных материалов с необычными свойствами [1–4].

В синтезе чередующихся сополимеров на основе монооксида углерода, как правило, применяются комплексы Pd(II) с бидентатными ( $P^P$ ,  $P^N$ ,  $N^N$ ) лигандами. Реакция обычно проводится в среде полярных растворителей (спирты, вода, галоидалкилы и т.п.) при температуре 50–90°C и давлении мономеров 1–6 МПа, хотя возможно осуществление ее и в газовой фазе.

Несмотря на уже имеющийся в литературе достаточно большой материал по этой проблеме, кинетических данных по самой сополимеризации опубликовано мало. По-видимому, именно этим

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33248).

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru (Белов Геннадий Петрович).

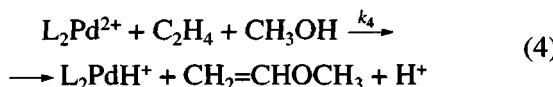
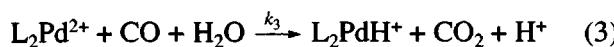
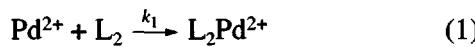
объясняется отсутствие работ, где рассматривались бы и математически описывались кинетические модели сополимеризации. Имеется только одно сообщение Z. Toniolo с сотрудниками [5], в котором на примере моно- и бицентровой моделях роста полимерной цепи показано, что обе они адекватно (с ошибкой 10%) описывают экспериментальные данные по влиянию давления мономерной смеси (CO и  $C_2H_4$ ) на кинетику сополимеризации.

В настоящей работе мы попытались на основе собственных экспериментальных и литературных данных представить постадийно кинетическую модель сополимеризации монооксида углерода с этиленом и на ее основе описать полученные нами ранее некоторые кинетические закономерности этой реакции [6, 7].

### КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

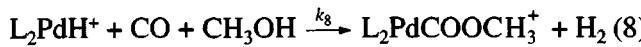
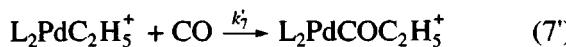
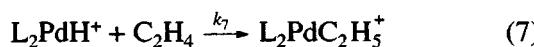
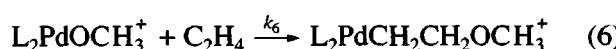
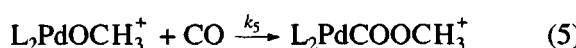
Рассматриваемая модель сополимеризации включает четыре макроскопические стадии.

**1. Стадия формирования активных центров.** Спектральные исследования показывают, что эта стадия протекает быстро при смешении растворов компонентов каталитической системы ( $Pd(CH_3COO)_2$ , бидентатный лиганд, кислота) непосредственно в реакторе или вне его [8] и включает по крайней мере четыре реакции:



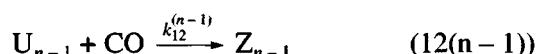
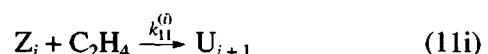
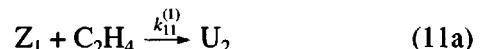
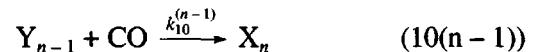
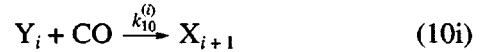
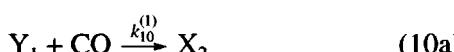
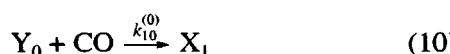
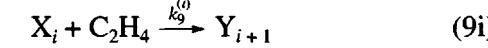
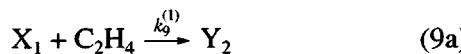
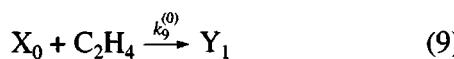
Здесь  $\text{Pd}^{2+} = \text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{L}_2$  = бидентатный лиганд.

**2. Стадия инициирования.** В этой также быстрой стадии фактически формируется одно концевое звено будущей полимерной цепи:



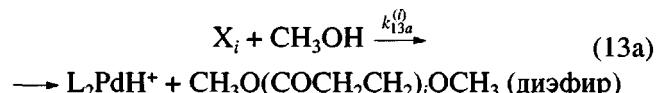
Здесь  $\text{L}_2\text{PdCOOCH}_3^+ \equiv \text{X}_0$ ;  $\text{L}_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3^+ \equiv \text{Y}_0$ ;  $\text{L}_2\text{PdCOCH}_2\text{H}_5^+ \equiv \text{Z}_0$ .

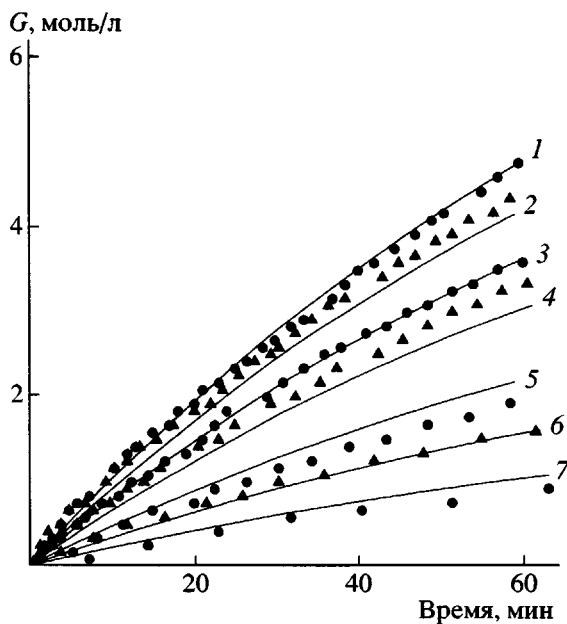
### 3. Стадия роста полимерных цепей:



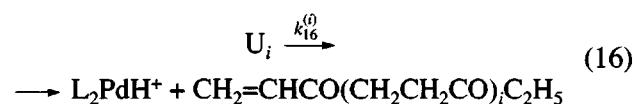
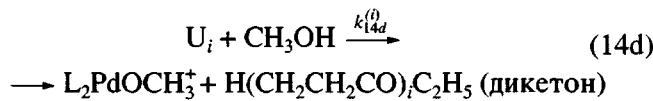
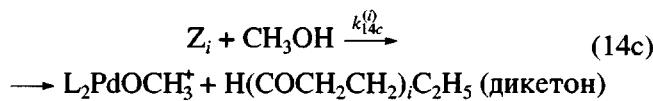
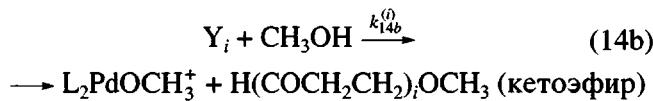
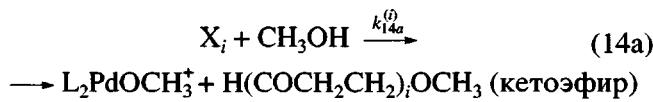
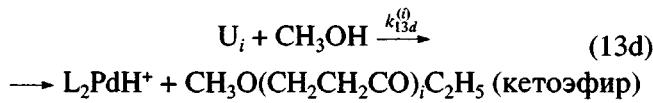
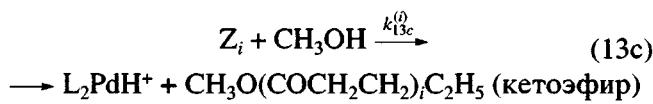
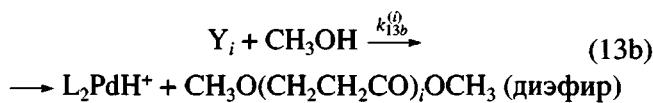
Обрыв полимерной цепи может происходить обратимо, т.е с регенерацией активных центров за счет передачи цепи, и необратимо.

**4. Стадия передачи полимерной цепи.** При протекании сополимеризации в среде метанола или в его присутствии передача цепи осуществляется по реакциям (13) и (14). В этой стадии в зависимости от типа инициирующей частицы конечный продукт сополимеризации по концевым группам может быть диэфиром, кетоэфиром или дикетоном. При проведении сополимеризации в аprotонных средах обрыв полимерной цепи может происходить спонтанно с образованием продукта с концевой винильной связью и катализически активной частицы  $\text{Pd}-\text{H}$  (реакции (15) и (16)).

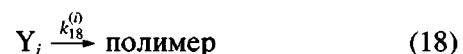




**Рис. 1.** Кинетические кривые сополимеризацииmonoоксида углерода с этиленом:  $Pd(CH_3COO)_2 = 4.9 \times 10^{-4}$  моль/л,  $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2/Pd(CH_3COO)_2 = 1$ ,  $CF_3COOH/Pd(CH_3COO)_2 = 2$ .  $T = 90^\circ\text{C}$ . Суммарное давление CO и  $C_2H_4$  4.0 (1), 3.5 (2), 3.0 (3), 2.5 (4), 2.0 (5), 1.5 (6) и 1.0 МПа (7).



Как показывают экспериментальные данные, ММ сополимеров при чередующейся сополимеризации CO с этиленом незначительно меняется в ходе реакции, а скорость ее падает во времени (рис. 1), что свидетельствует о протекании необратимой гибели активных центров:



Система кинетических уравнений выводится исходя из следующих предположений.

**Предположение 1.** Скорость реакций (1)–(8) много больше скорости всех других реакций. Из такого предположения следует, что начальными условиями для основного процесса (реакций (9*i*)–(20*i*)) являются стационарные концентрации реакций (1)–(8). Анализ соответствующей системы уравнений дает следующие выражения для стационарных концентраций:

$$[Pd^{2+}] = [L_2Pd^{2+}] = [L_2PdOCH_3^+] =$$

$$= [L_2PdH^+] = [L_2PdC_2H_5^+] = 0$$

$$[X_0] = [Pd^{2+}]_0 \left( \frac{c_2}{c_2 + c_3 + c_4} \frac{c_5}{c_5 + c_6} + \frac{c_3 + c_4}{c_2 + c_3 + c_4} \frac{c_8}{c_7 + c_8} \right) \quad (I)$$

$$[Y_0] = [Pd^{2+}]_0 \frac{c_2}{c_2 + c_3 + c_4} \frac{c_6}{c_5 + c_6} \quad (II)$$

$$[Z_0] = [Pd^{2+}]_0 \frac{c_3 + c_4}{c_2 + c_3 + c_4} \frac{c_7}{c_8}, \quad (III)$$

где  $c_2 = k_2[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ ;  $c_3 = k_3[\text{CO}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0$ ;  $c_4 = k_4[\text{C}_2\text{H}_4]_0[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ ;  $c_5 = k_5[\text{CO}]_0$ ;  $c_6 = k_6[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ ;  $c_7 = k_7[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ ;  $c_8 = k_8[\text{CO}]_0[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ .

Запишем общую систему уравнений для основных стадий процесса. Обозначим концентрации веществ  $X_i, Y_i, Z_i, U_i$  как  $x_i, y_i, z_i, u_i$ .

Уравнения для изменения во времени концентрации исходных частиц  $X_0, Y_0, Z_0$ :

$$\begin{aligned} dx_0/dt = & -k_9^{(0)}[\text{C}_2\text{H}_4]x_0 + k_5[\text{CO}][\text{L}_2\text{PdOCH}_3] + \\ & + k_8[\text{CO}][\text{CH}_3\text{OH}][\text{L}_2\text{PdH}^+] \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

$$dy_0/dt = -k_{10}^{(0)}[\text{CO}]y_0 + k_6[\text{C}_2\text{H}_4][\text{L}_2\text{PdOCH}_3^+] \quad (\text{V})$$

$$dz_0/dt = -k_{11}^{(0)}[\text{C}_2\text{H}_4]z_0 + k_7[\text{CO}][\text{L}_2\text{PdC}_2\text{H}_5^+] \quad (\text{VI})$$

Уравнения для изменения промежуточных частиц  $X_i, Y_i, Z_i, U_i$ :

$$\begin{aligned} dx_i/dt = & k_{10}^{(i-1)}[\text{CO}]y_{i-1} - k_9^{(i)}[\text{C}_2\text{H}_4]x_i - \\ & - (k_{13a}^{(i)} + k_{14a}^{(i)})[\text{CH}_3\text{OH}]x_i - k_{17}^{(i)}x_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dy_i/dt = & k_9^{(i-1)}[\text{C}_2\text{H}_4]x_{i-1} - k_{10}^{(i)}[\text{CO}]y_i - \\ & - (k_{13b}^{(i)} + k_{14b}^{(i)})[\text{CH}_3\text{OH}]y_i - k_{15}^{(i)}y_i - k_{18}^{(i)}y_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dz_i/dt = & k_{12}^{(i)}[\text{CO}]u_i - k_{11}^{(i)}[\text{C}_2\text{H}_4]z_i - \\ & - (k_{13c}^{(i)} + k_{14c}^{(i)})[\text{CH}_3\text{OH}]z_i - k_{19}^{(i)}z_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} du_i/dt = & k_{11}^{(i-1)}[\text{C}_2\text{H}_4]z_{i-1} - k_{12}^{(i)}[\text{CO}]u_i - \\ & - (k_{13d}^{(i)} + k_{14d}^{(i)})[\text{CH}_3\text{OH}]u_i - k_{16}^{(i)}u_i - k_{20}^{(i)}u_i \end{aligned}$$

Продуммировав уравнения для  $x_i, y_i, z_i, u_i$  по  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), введем следующие обозначения:

$$x = \sum_{i=1}^n x_i; y = \sum_{i=1}^n y_i; z = \sum_{i=1}^n z_i; u = \sum_{i=1}^n u_i.$$

**Предположение 2.**  $x \gg x_n; y \gg y_n; z \gg z_n; u \gg u_n$ .

**Предположение 3.** Значения констант скорости  $k_9^{(i)}, k_{10}^{(i)}, \dots, k_{20}^{(i)}$  не зависят от номера реакции  $i$  при  $i \geq 1$ :

$$k_9^{(1)} \approx k_9^{(2)} \approx \dots \approx k_9^{(n-1)} = k_9$$

$$\begin{aligned} k_{10}^{(1)} \approx k_{10}^{(2)} \approx \dots \approx k_{10}^{(n-1)} = k_{10} \\ \dots \dots \dots \end{aligned}$$

$$k_{20}^{(1)} \approx k_{20}^{(2)} \approx \dots \approx k_{20}^{(n)} = k_{20}$$

С учетом предположений 2 и 3 запишем уравнения для  $x, y, z, u$ :

$$\begin{aligned} dx/dt = & k_9^{(0)}[\text{CO}]y_0 + k_{10}^{(0)}[\text{CO}]y - k_9[\text{C}_2\text{H}_4]x - \\ & - (k_{13a} + k_{14a})[\text{CH}_3\text{OH}]x - k_{17}x \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

$$\begin{aligned} dy/dt = & k_9^{(0)}[\text{C}_2\text{H}_4]x_0 + k_9[\text{C}_2\text{H}_4]x - k_{10}[\text{CO}]y - \\ & - (k_{13b} + k_{14b})[\text{CH}_3\text{OH}]y - k_{15}y - k_{18}y \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

$$\begin{aligned} dz/dt = & k_{12}[\text{CO}]u - k_{11}[\text{C}_2\text{H}_4]z - \\ & - (k_{13c} + k_{14c})[\text{CH}_3\text{OH}]z - k_{19}z \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

$$\begin{aligned} du/dt = & k_{11}^{(0)}[\text{C}_2\text{H}_4]z_0 + k_{11}[\text{C}_2\text{H}_4]z - k_{12}[\text{CO}]u - \\ & - (k_{13d} + k_{14d})[\text{CH}_3\text{OH}]u - k_{16}u - k_{20}u \end{aligned} \quad (\text{X})$$

Как видно из схемы реакций, вместе со стадиями роста, передачи и обрыва цепи следует также рассматривать реакции инициирования (5)–(8). Из предположения 1 следует, что основной процесс протекает в квазистационарном режиме относительно концентраций веществ  $\text{L}_2\text{PdOCH}_3^+$ ,  $\text{L}_2\text{PdH}^+$  и  $\text{L}_2\text{PdC}_2\text{H}_5^+$ ; соответствующие дифференциальные уравнения можно заменить алгебраическими:

$$\begin{aligned} (k_5[\text{CO}] + k_6[\text{C}_2\text{H}_4])[\text{L}_2\text{PdOCH}_3^+] = \\ = (k_{14a}x + k_{14b}y + k_{14c}z + k_{14d}u)[\text{CH}_3\text{OH}] \end{aligned} \quad (\text{XI})$$

$$\begin{aligned} (k_7[\text{C}_2\text{H}_4] + k_8[\text{CO}][\text{CH}_3\text{OH})][\text{L}_2\text{PdH}^+] = \\ = (k_{13a}x + k_{13b}y + k_{13c}z + k_{13d}u)[\text{CH}_3\text{OH}] + \\ + k_{15}y + k_{16}u \end{aligned} \quad (\text{XII})$$

$$k_7'([\text{CO}][\text{L}_2\text{PdC}_2\text{H}_5^+]) = k_7[\text{C}_2\text{H}_4][\text{L}_2\text{PdH}^+] \quad (\text{XIII})$$

Кинетические уравнения для суммарных скоростей продуктов диэфиров (DE), кетоэфиров (KE) и дикетонов (DK) и убыли концентраций исходных веществ имеют следующий вид:

$$d[\text{DE}]/dt = (k_{13a}x + k_{13b}y)[\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{XIV})$$

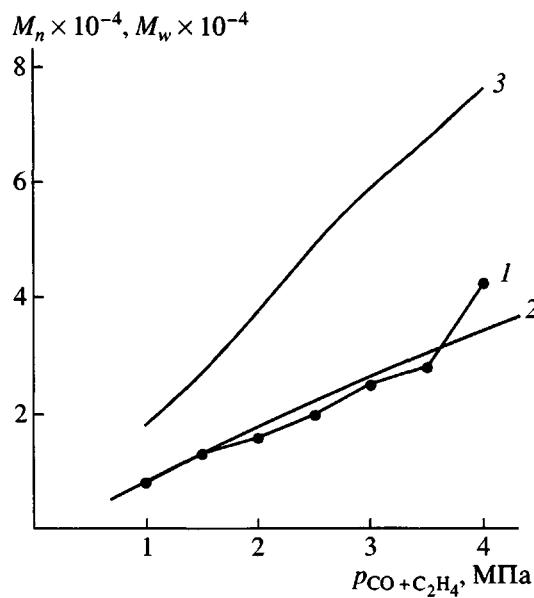


Рис. 2. Зависимость  $M_n$  (1, 2) и  $M_w$  (3) сополимеров от давления сомономеров: точки – эксперимент, кривые – расчет по кинетической модели реакции.

$$d[KE]/dt = (k_{14a}x + k_{14,2b}y + k_{14c}z + k_{14d}u)[CH_3OH] \quad (XV)$$

$$d[DK]/dt = (k_{14c} + k_{14d}u)[CH_3OH] \quad (XVI)$$

$$\begin{aligned} -d[CH_3OH]/dt = & w_8 + ((k_{13a} + k_{14a})x + \\ & + (k_{13b} + k_{14b})y + (k_{13c} + k_{14c})z + \end{aligned} \quad (XVII)$$

$$+ (k_{13d} + k_{14d})u)[CH_3OH]$$

$$d[CO]/dt =$$

$$= w_{\text{прих}}^{\text{CO}} - (w_5 + w_7' + w_8) - \quad (XVIII)$$

$$- (k_{10}^{(0)} y_0 + k_{10}y + k_{12}u)[CO]$$

$$d[C_2H_4]/dt =$$

$$= w_{\text{прих}}^{C_2H_4} - (w_6 + w_7) - (k_9^{(0)} x_0 + k_9 x + \quad (XIX)$$

$$+ k_{11}^{(0)} z_0 + k_{11} z)[C_2H_4]$$

В уравнения (XVII)–(XIX) введены следующие обозначения:  $w_5, w_6, w_7, w_7', w_8$  – скорости реакций (V)–(VIII),  $w_{\text{прих}}^{\text{CO}}$  и  $w_{\text{прих}}^{C_2H_4}$  – скорости подачи CO и  $C_2H_4$  в реактор. Выражения для  $w_{\text{прих}}^{\text{CO}}$  и  $w_{\text{прих}}^{C_2H_4}$  определяются из условия проведения эксперимента:

давление в реакторе поддерживается постоянным, т.е.

$$w_{\text{прих}}^{\text{CO}} + w_{\text{прих}}^{C_2H_4} = w_{\text{пак}}^{\text{CO}} + w_{\text{пак}}^{C_2H_4}$$

Здесь  $w_{\text{прих}}, w_{\text{пак}}$  – скорость поступления и расходования сомономеров CO и  $C_2H_4$  в реакционной зоне соответственно.

Учитывая, что соотношение скоростей подачи CO и  $C_2H_4$  в реактор задается соотношением их концентраций в газовой смеси  $[CO]_g$  и  $[C_2H_4]_g$ ,

$$w_{\text{прих}}^{\text{CO}} / w_{\text{прих}}^{C_2H_4} = [CO]_g / [C_2H_4]_g = \alpha,$$

получаем

$$w_{\text{прих}}^{\text{CO}} = \alpha(w_{\text{пак}}^{\text{CO}} + w_{\text{пак}}^{C_2H_4}) / (1 + \alpha) \quad (XX)$$

$$w_{\text{прих}}^{C_2H_4} = (w_{\text{пак}}^{\text{CO}} + w_{\text{пак}}^{C_2H_4}) / (1 + \alpha), \quad (XXI)$$

где

$$\begin{aligned} w_{\text{пак}}^{\text{CO}} = & (w_5 + w_7' + w_8) + \\ & + (k_{10}^{(0)} y_0 + k_{10}y + k_{12}u)[CO] \end{aligned} \quad (XXII)$$

$$\begin{aligned} w_{\text{пак}}^{C_2H_4} = & (w_6 + w_7) - \\ & - (k_9^{(0)} x_0 + k_9 x + k_{11}^{(0)} z_0 + k_{11} z)[C_2H_4] \end{aligned} \quad (XXIII)$$

Система уравнений (IV)–(XIX) количественно описывает основные закономерности рассматриваемого процесса. Начальные условия  $[CH_3OH]_0$ ,  $[CO]_0$ ,  $[C_2H_4]_0$  и  $[Pd^+]_0$  задаются экспериментально, значения  $x_0, y_0, z_0$  определяются соотношениями (I)–(III), начальные концентрации остальных веществ равны нулю.

Системы уравнений (IV)–(XIX) используются с целью количественного описания следующих экспериментальных данных: кинетических кривых суммарного расхода CO и  $C_2H_4$  в процессе полимеризации при разных давлениях в реакторе (рис. 1); зависимости среднечисленной ММ полимерных продуктов  $M_n$  от давления (рис. 2); соотношения полимерных продуктов  $[DE] : [DK] : [KE] \approx 2 : 2 : 1$ .

## АНАЛИЗ СИСТЕМЫ

Выражение для экспериментально измеряемой зависимости суммарного поглощения CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> от времени имеет вид

$$G(t) = -\Delta([CO]_g + [C_2H_4]_g) = \int_0^t v(s) ds, \quad (XXIV)$$

где

$$v(t) = w_{\text{пак}}^{\text{CO}} + w_{\text{пак}}^{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (XXV)$$

Рассмотрим зависимость начальной скорости процесса  $v(0)$  от давления в реакторе. Поскольку при  $t = 0$  значения  $x, y, z, u$  равны нулю, с учетом выражений (I)–(III) получаем

$$v(0) = \frac{bp + cp^2}{1 + ap} \quad (XXVI)$$

Здесь  $a = (k_3/k_2)([H_2O]_0/[CH_3OH]_0)\alpha\gamma_{CO}/(1 + \alpha) + (k_4/k_2)\gamma_{C_2H_4}/(1 + \alpha)$

$$b = [Pd^{2+}]_0 \frac{k_9^{(0)}(k_5/k_6) + k_{10}^{(0)}}{1 + (k_5/k_6)\alpha\gamma_{CO}/\gamma_{C_2H_4}} \frac{\alpha\gamma_{CO}}{1 + \alpha} \quad (XXVII)$$

$$c = [Pd^{2+}]_0 \times \frac{k_9^{(0)}(k_8/k_7)[CH_3OH]_0\alpha\gamma_{CO} + k_{11}^{(0)}\gamma_{C_2H_4}}{1 + (k_8/k_7)[CH_3OH]_0\alpha\gamma_{CO}/\gamma_{C_2H_4}} \frac{a}{1 + \alpha} \quad (XXVIII)$$

Во всех опытах  $\alpha = 1$ ;  $[Pd^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ ,  $[H_2O]_0 = 0.5$  и  $[CH_3OH]_0 = 24$  моль/л. Коэффициенты Генри  $\gamma_{CO} = 0.95 \times 10^{-2}$  и  $\gamma_{C_2H_4} = 6.25 \times 10^{-2}$  моль/л атм.

Для каждой экспериментальной кривой на рис. 1 было определено значение начальной скорости сополимеризации  $v(0)$  (рис. 3). Полученную экспериментальную зависимость  $v(0)$  от  $p$  можно использовать для оценки кинетических параметров. В выражение (XXVI) входят семь неизвестных параметров:  $(k_3/k_2), (k_4/k_2), (k_5/k_6), (k_8/k_7), k_9^{(0)}, k_{10}^{(0)}, k_{11}^{(0)}$ . Очевидно, все они не могут быть определены из зависимости  $v(0)$  от  $p$ , поэтому зададим приближенно значения двух из них:

$$k_3/k_2 = 0.1; \quad k_4/k_2 = 0.5 \quad (XXIX)$$

Вычислим при этих значениях величину коэффициента  $a$  в уравнении (XXVI)  $a = 1.56 \times 10^{-2}$ ; пу-

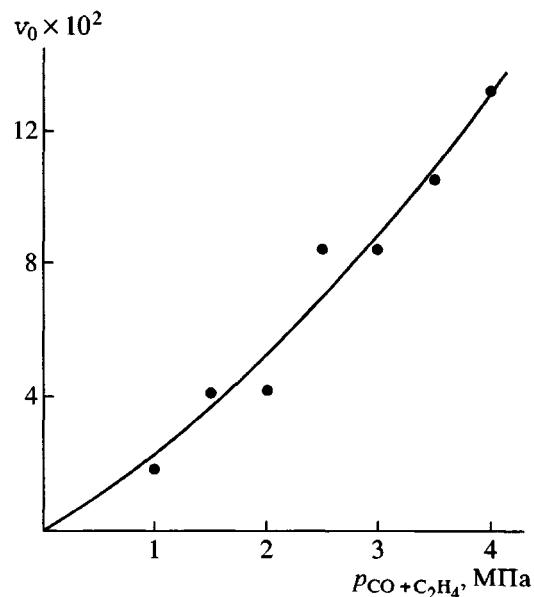


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции сополимеризации от давления сопономономеров: точки – эксперимент, кривая – расчет по кинетической модели реакции.

тем аппроксимации экспериментальной зависимости  $v(0)$  от  $p$  функцией (XXVI) найдем значения коэффициентов  $b$  и  $c$ :

$$b = (1.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}; \quad c = (9.2 \pm 1.9) \times 10^{-5}$$

Выразим из выражений (XXVII) и (XXVIII) величины  $(k_5/k_6)$  и  $(k_8/k_7)$ :

$$k_5/k_6 = (G_2 - k_{10}^{(0)})/(k_9^{(0)} - G_1) \quad (XXX)$$

$$k_8/k_7 = (k_{11}^{(0)} - G_3)/[(G_3 - k_9^{(0)})(\alpha\gamma_{CO}[CH_3OH]_0)], \quad (XXXI)$$

где  $G_1 = b(1 + \alpha)/(\gamma_{C_2H_4}[Pd^{2+}]_0) = 511.7$ ;  $G_2 = b(1 + \alpha)/(\alpha\gamma_{CO}[Pd^{2+}]_0) = 3366.3$ ;  $G_3 = c(1 + \alpha)/(\alpha\gamma_{C_2H_4}[Pd^{2+}]_0) = 1879.5$ .

Из выражений (XXX) и (XXXI) вытекают определенные ограничения на константы  $k_9^{(0)}, k_{10}^{(0)}, k_{11}^{(0)}$ . Из выражения (XXX) имеем либо  $k_{10}^{(0)} < G_2$  и  $k_9^{(0)} > G_1$ , либо  $k_{10}^{(0)} > G_2$  и  $k_9^{(0)} < G_1$ . Полагая, что  $k_{10}^{(0)}$  не должна быть во много раз больше, чем  $k_9^{(0)}$ , выберем первое из этих неравенств. Тогда с учетом значений  $G_1$  и  $G_3$  из уравнения (XXXI) сле-

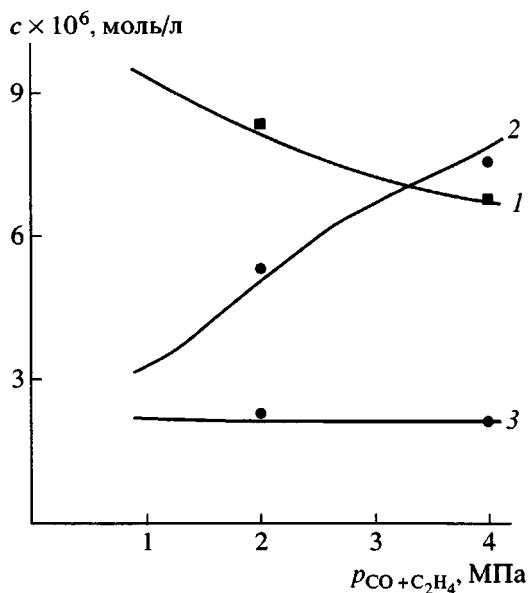


Рис. 4. Влияние давления сомономеров на состав продуктов реакции сополимеризации: 1 – диэфиры, 2 – дикетоны, 3 – кетоэфиры; точки – эксперимент, кривые – расчет по кинетической модели реакции.

дует  $k_9^{(0)} < G_3 < k_{11}^{(0)}$ . Отсюда возникают следующие ограничения на константы:

$$511.7 < k_9^{(0)} < 1879.5 < k_{11}^{(0)}; \quad k_{10}^{(0)} < 3366.3$$

Исходя из этих неравенств и считая, что  $k_{10}^{(0)} \approx k_{11}^{(0)}$ , зададим приближенные значения констант:

$$\begin{aligned} k_9^{(0)} &= 1 \times 10^3; \quad k_{10}^{(0)} = 2 \times 10^3; \\ k_{11}^{(0)} &= 1.9 \times 10^3 \text{ л/моль мин} \end{aligned} \quad (\text{XXXII})$$

При этих значениях находим из уравнений (XXX) и (XXXI) отношения констант  $k_5/k_6$  и  $k_8/k_7$ :

$$k_5/k_6 = 2.8; \quad k_8/k_7 = 6.4 \times 10^{-3} \quad (\text{XXXIII})$$

Значения констант и их отношений (XXIX), (XXXII), (XXXIII) удовлетворительно описывают экспериментальную зависимость начальной скорости процесса от давления (рис. 3).

Подставим эти значения в систему уравнений (IV)–(XIX) и проведем численные исследования, варьируя величину других констант. Прежде все-

го, следует отметить, что при заданных величинах констант (XXXII) процесс протекает в квазистационарном режиме относительно концентраций исходных частиц  $x_0, y_0, z_0$ ; за время  $t < 0.1$  мин в системе устанавливается равенство скоростей:

$$w_9^{(0)} = w_5 + w_8; \quad w_{10}^{(0)} = w_6; \quad w_{11}^{(0)} = w_7 \quad (\text{XXXIV})$$

В результате от величины  $k_9^{(0)}, k_{10}^{(0)}, k_{11}^{(0)}$  зависит лишь время и характер выхода процесса на квазистационарный режим, а наблюдаемые закономерности определяются значениями остальных констант. Варьируя величину констант скорости роста, передачи и обрыва цепи удается удовлетворительно описать имеющиеся экспериментальные данные. На рис. 1 и 2 приведено сопоставление расчета с экспериментом, а на рис. 4 – расчетное соотношение основных продуктов полимеризации: диэфиров, дикетонов и кетоэфиров. Расчет проведен при значениях констант скорости (XXIX), (XXXII) и (XXXIII), а также  $k_9 = 2 \times 10^3$ ;  $k_{10} = 4 \times 10^3$ ;  $k_{11} = 2 \times 10^3$ ;  $k_{12} = 3 \times 10^3$ ;  $k_{13a} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $k_{13b} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $k_{13c} = 2 \times 10^{-5}$ ;  $k_{13d} = 2 \times 10^{-5}$ ;  $k_{14a} = 2 \times 10^{-5}$ ;  $k_{14b} = 2 \times 10^{-5}$ ;  $k_{14c} = 2 \times 10^{-4}$ ;  $k_{14d} = 2 \times 10^{-4}$ ;  $k_{15} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $k_{16} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $k_{17} = 1.1 \times 10^{-2}$ ;  $k_{18} = 1.1 \times 10^{-2}$ ;  $k_{19} = 1.1 \times 10^{-2}$ ;  $k_{20} = 1.1 \times 10^{-2}$ .

Следует подчеркнуть, что имеющихся экспериментальных данных не хватает для однозначной оценки всех констант скорости реакций. По кинетическим кривым суммарного поглощения CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> достаточно точно определяются суммарные скорости роста и обрыва цепи, по величине молекулярной массы продуктов – скорость передачи цепи, а по соотношению концентраций диэфиров, кетоэфиров, дикетонов можно оценить относительную величину констант  $k_{13i}$  и  $k_{14i}$ . Для точного определения всех кинетических параметров в системе уравнений (IV)–(XIX) необходимы дополнительные экспериментальные данные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drent E., Budzelaar P.H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 2. P. 663.
2. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1651.

3. *Bianchini C., Moli A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 225. № 1–2. P. 35.
4. *Белов Г.П.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2002. № 9. С. 1475.
5. *Fatutto D., Toniolo Z., Chaudhari R. V.* // *Catalysis Today.* 1999. V. 48. № 1–4. P. 49.
6. *Голодков О.Н., Новикова Е.В., Смирнов В.И., Габутдинов М.С., Белов Г.П.* // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. № 12. С. 2000.
7. *Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 3. С. 415.
8. *Пивоваров А.П., Новикова Е.В., Белов Г.П.* // *Координат. химия.* 2000. Т. 26. № 1. С. 41.

## Kinetic Model for Alternating Copolymerization of Carbon Monoxide with Ethylene in the Presence of Palladium Complexes

**G. P. Belov and B. L. Psikha**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The kinetic model of alternating copolymerization of carbon monoxide with ethylene in the presence of diphosphine complexes of Pd(II) was developed. The mathematical analysis of the inverse kinetic problem was performed, and the rate constants of individual stages of copolymerization were estimated. The model proposed quantitatively describes the initial rate of the process as a function of the pressure of comonomers, the kinetic curves of comonomer consumption, and the molecular mass characteristics of the resulting copolymers at different pressures of CO–ethylene comonomer mixture.