

# НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Г.П. Белов

Институт проблем химической физики РАН

Коротко обсуждены вопросы синтеза и применения нового поколения низко- и высокомолекулярных сополимеров, получаемых путем каталитической чередующейся сополимеризации монооксида углерода с виниловыми и диеновыми мономерами, в т.ч. барьерные характеристики сополимеров монооксида углерода с этиленом.

*Ключевые слова:* чередующиеся сополимеры, окись углерода, олефины, диены, каталитическая сополимеризация.

The synthesis and application of the new generation functional copolymers of alternating copolymers of carbon monoxide with vinyl and diene monomers by catalytic copolymerization are discussed.

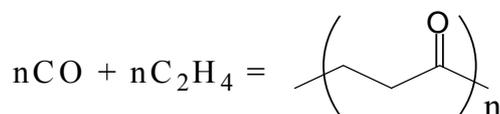
*Key words:* alternating copolymers, carbon monoxide, olefins, dienes, catalytic copolymerization.

Монооксида углерод - CO, одна из наиболее важных малых молекул, относящаяся к химии C<sub>1</sub> (молекулы, содержащие один атом углерода) имеет огромное значение в жизни человечества. История его использования в органическом синтезе началась в 30 - 40-х годах с разработки крупных промышленных процессов гидроформилирования, карбонилирования, Фишера-Тропша на основе металлокомплексного катализа. Однако вовлечь CO в реакцию сополимеризации, приводящую к образованию с хорошим выходом высокомолекулярных соединений, не удавалось до начала 80-х годов.

В последнее десятилетие внимание исследователей в ведущих мировых научных центрах и фирмах, занимающихся разработкой новых перспективных полимеров, обращено на поиск и изучение катализаторов, способных сополимеризовать CO и различные мономеры (олефины, диены и др).

Чередующиеся сополимеры монооксида углерода с ациклическими и циклическими оле-

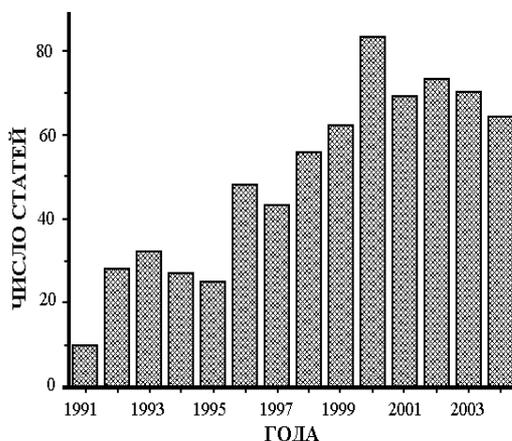
финами, диенами, стиролом и его производными, функционализированными α-олефинами и другими мономерами, представляют собой новое поколение функциональных низко- и высокомолекулярных соединений (т.н. поликетонов), некоторые из них уже нашли свои области применения, и промышленное производство их расширяется. Для синтеза сополимеров моноок-



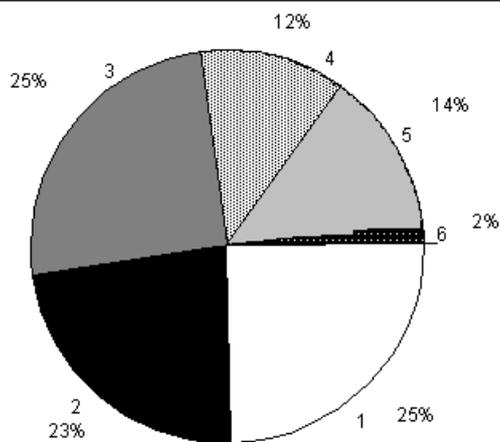
сида углерода с этиленом используются каталитические системы на основе органических производных палладия, фосфорсодержащих бидентатных P-P или P-N лигандов и кислот с pKa ≤ 2.

О все более нарастающем интересе к проблеме чередующейся сополимеризации CO с различными мономерами свидетельствует увеличивающийся с каждым годом рост числа публикаций (рис. 1), в том числе обзоров [1-16]. Более 60% всех опубликованных статей посвяще-

но синтезу чередующихся сополимеров СО с олефинами, диенами, стиролом и его производными (рис. 2). Только Европейское патентное



**Рис. 1.** Диаграмма статей опубликованных по теме «Сополимеризация олефинов и СО, свойства сополимеров» за период с 1987 г по 2004 г. Данные получены по ключевым словам из базы данных ISI <http://wos.elibrary.ru> (Статьи с 1987г по 1990 год включены в данные по 1991 году)



**Рис. 2.** Соотношение работ в период с 1987 по 2004 годы по разделам:

- 1 - Новые лиганды в составе катализатора и их влияние на структуру и свойства сополимеров;
  - 2 - Сополимеризация циклических, диеновых и виниловых мономеров (кроме этилена) и СО;
  - 3 - Механизм сополимеризации олефинов и СО, а также влияние различных факторов (состава реакционной смеси, условия проведения) на механизм и кинетику сополимеризации;
  - 4 - Термодинамические, механические и другие свойства сополимеров;
  - 5 - Катализаторы, несодержащие в своем составе Pd, а также катализаторы, работающие в воде.
  - 6 - Тройная сополимеризация.
- (Статьи с 1987г по 1990 год включены в данные по 1991 году).

ведомство к настоящему времени выдало более 300 патентов на каталитические системы и способы получения чередующихся сополимеров на основе СО и композиций полученных сополимеров с другими полимерами.

Как известно, СО – это доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена. В настоящее время разработаны промышленные процессы получения синтез-газа с высоким содержанием СО и последующим его выделением с содержанием выше 99% (объем) [17]. Присутствие СО в строгой последовательности за другим мономерным звеном в сополимерной цепи:

повышает способность полимера к фото- и биодеструкции [18],

неограниченно расширяет возможности модификации сополимеров путем проведения реакций в полимерных цепях и получения новых олигомерных и полимерных продуктов с новым комплексом свойств [1],

придает высокие адгезионные свойства этим полимерам и композициям на их основе [15].

Из чередующихся сополимеров олефинов и СО могут быть получены обладающие низким крипом высокопрочные волокна с максимальной прочностью 3,8-3,9 ГПа. Особо следует отметить, что высокомолекулярные сополимеры: двойные СО-пропилен и тройные этилен-СО-пропилен, имеющие состав  $C_2H_4/CO : C_3H_6/CO = 1:1$ , привлекательны вследствие высокой термостабильности, химической стойкости, они обладают хорошими барьерными характеристиками к газам, не уступающими найлону и ПЭТФ (табл. 1), а по проницаемости  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  занимают промежуточное положение между ПЭВП и ПВХ, по проницаемости влаги эти сополимеры близки к ПУ, легкостью совмещения с другими упаковочными полимерными материалами (например, найлоном, ПК, ПВХ) [19-27].

Недавно сообщено о разработке низкомолекулярных тройных сополимеров этилен-СО-пропилен с  $M_n = 1500-5000$  под торговой маркой Carilite Oligomer, которые могут подвергаться сшивке под действием полифункциональных аминов или превращаться в полиаминопиролы по реакции с несимметричными диа-

**Таблица 1.** Сравнение проницаемости кислорода и двуокси углерода и способности к переработке различных полимеров, используемых для упаковки пищевых продуктов [19]

Основные характеристики	ПА		ПЭТФ		ПП	ПК	ПОК	
	A <sup>*)</sup>	K <sup>**)</sup>	A <sup>*)</sup>	K <sup>**)</sup>			Э-СО-П	Э-СО
Проницаемость, мг·мм/дм <sup>2</sup> ·день								
атмосфера O <sub>2</sub>	4-19	-	31-97	8,9-19	1170	777-970	8-19	8-19
атмосфера CO <sub>2</sub>	39	-	78-295	39-58	3100	1170	93	93
мг·мм/дм <sup>2</sup> ·день при 90% влажности при 38 <sup>0</sup> С	59-79	98	20-28	4,7-4,9	2,08	1239	12-47	47-67
Экструдирруемость	плохая	-	средняя	хорошая	хорошая	средняя	очень хорошая	
Скорость кристаллизации	аморф.	-	аморф.	низкая	высокая	аморф.	высокая	
Продолжительность цикла формования	средняя	-	медленная	очень медленная	короткая	средняя	очень короткая	

<sup>\*)</sup> Аморфный

<sup>\*\*)</sup> Кристаллический

ПА – полиамид, ПЭТФ – полиэтилентерефталат, ПП – полипропилен, ПК – поликарбонат, Э-СО-П – чередующийся сополимер этилена и СО, содержащий небольшое количество пропилена, Э-СО – чередующийся сополимер этилена и СО

минами. С повышением длины цепи в  $\alpha$ -олефине температура стеклования  $T_g$  понижается с 25<sup>0</sup>С (для сополимера СО-пропилен) до – 60<sup>0</sup>С (для сополимера додецен-1 - СО), а контактный угол повышается с 65<sup>0</sup> до 110<sup>0</sup> (для сополимера октен-1 - СО) и в дальнейшем (с более высшим, чем 1-октен  $\alpha$ -олефином) практически не изменяется. Понижение  $T_g$  может быть достигнуто и при тройной сополимеризации пропилен-СО-высший  $\alpha$ -олефин путем повышения содержания высшего  $\alpha$ -олефина.

Возрастающий спрос на термостабильные и легко перерабатываемые полимерные материалы, имеющие специфические свойства по газопроницаемости, обусловлен расширяющимися потребностями в области упаковки пищевых продуктов. Сочетание высокой химической стойкости (растворяется только в м-крезоле и гексафторизопропаноле) и низкой проницаемости делает поликетон особенно привлекательным при использовании в качестве защитных покрытий и химических контейнеров. Последнее особенно важно там, где надо до минимума

уменьшить улетучивание органических соединений в окружающую среду. Поэтому поликетон может быть применен при перекачке химикатов в качестве труб и шлангов, где наряду с химической стойкостью и низкой проницаемостью, требуется высокая механическая и абразивная прочность.

Вследствие высокой адгезии к органическим и неорганическим материалам чередующиеся сополимеры могут использоваться для создания конструкционных материалов с высокими прочностными характеристиками. Низкий коэффициент трения, высокая прочность и сравнительно низкий уд. вес (1,3 г/см<sup>3</sup>) позволяет рекомендовать его в различных зубчатых передачах и аналогичных конструкциях.

#### Литература

1. Sen A., *Adv. Polym. Sci.*, 1986, v.73/74, 125.
2. Sen A., *Acc. Chem. Res.*, 1993, v.26, 303.
3. Drent E., Budzelaar P.H.M., *Chem. Rev.*, 1996, 96, 663.
4. Belov G.P., in book "Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, Inc. USA, 1996, 4714.

5. Drent E., van Broekhoven J.A.M., Budzelaar P.H.M., in book "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, Weinheim, 1996, v.1, 333.
6. Sommazzi A., Garbassi G., *Progr. Polym. Sci.*, 1997, v.22, 1547.
7. Belov G.P., *Polymer Sci.*, 1998, v.40-B, 89.
8. Nozaki A., Hijama T., *J. Organomet. Chem.*, 1999, v.576, 248.
9. Belov G.P., *Polymer Sci.*, 2001, v.43, 46.
10. Belov G.P., *Kinetic and Catalysis*, 2001, v.42, 301.
11. Drent E., Mul W.P., Smaardijk A.A., in book "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol." Wiley & Son. Inc. 2001.
12. Bianchini C., Meli A., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, v.225, 67.
13. Belov G.P., *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2002, v.51, 1605.
14. Sen A., in book "Catalysis by Metal Complexes", Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2003.
15. Belov G.P., Novikova E.V., *Russian Chemical Reviews*, 2004, v.73, 267
16. Bianchini C., Meli A., in book "Mechanisms in homogeneous catalysis: a spectroscopic approach". Ed. by Brian Heaton, Wiley Publ., 2005
17. *Нефтегазовые технологии*. 1997, №1, 80
18. Belov G. P., Golodkov O. N., Gumargalieva K. Z., Kalinina I. G., Semenov A. S. Пластические массы, 1997, №9, 40; *Int. Polym. Sci. and Technol.*, 1998, 25, No 5, T/72.
19. Eur.Pat. 0306115.1988.
20. Яп.пат. 144412. 2005
21. Пат.США 6133410. 2000
22. Пат.США 5077385.1991
23. Пат. WO 9905201.1999
24. Пат США 4895689. 1990
25. Пат.США 4892697.1990
26. Пат США 5077385.1991