

УДК 66.095.26+678.746

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ГЕТЕРОЦИКЛОВ*В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева,  
Д. А. Топчиев*

Основные кинетические закономерности, обнаруженные нами при полимеризации пиридина и хинолина [1—6], связанных в стехиометрические комплексы с хлористым цинком, сводятся к следующему: 1) кривые степень превращения — время стремятся к пределам, зависящим от температуры; пределы, по всей вероятности, имеют термодинамическую природу; 2) скорость полимеризации возрастает во времени и проходит через максимум; 3) при введении в реакционную смесь заранее полученного полимера обнаруживается заметный автокаталитический эффект; 4) молекулярный вес (характеристическая вязкость  $[\eta]$ ) образующихся полимеров возрастает в ходе реакции симбатно с возрастанием степени превращения и одновременно с ней достигает предельного значения; 5) при одной и той же продолжительности полимеризации молекулярный вес тем выше, чем выше начальная концентрация возбудителя.

Увеличение молекулярного веса полимера во времени, а при фиксированной продолжительности полимеризации — с концентрацией возбудителя, можно попытаться объяснить, приняв, что независимо от реакции роста цепи происходит сшивание макромолекул, которое инициируется теми же агентами, что и реакция роста. Этому объяснению противоречат, однако, факты, отмеченные в пункте (4). Действительно, если бы за наблюдаемое возрастание молекулярного веса были ответственны процессы структурирования, не связанные с полимеризацией, то  $[\eta]$  должна была бы увеличиваться и после достижения предельной конверсии. Предположение о возрастании молекулярного веса во времени за счет медленного роста «живых» цепей противоречит выводу о наличии необратимых реакций обрыва, препятствующих деполимеризации полипиридина и полихинолина при понижении температуры [3, 4], и не объясняет факта, отмеченного в пункте (5).

Всем перечисленным выше закономерностям можно дать разумное, на наш взгляд, объяснение, если учесть экспериментально обнаруженные нами явления автокатализа [1, 3—5] и принять, что часть растущих активных центров связывается в комплексы с макромолекулами или хемосорбируется на агрегатах полимера, образовавшегося в системе к данному моменту времени, и что скорость полимеризации и средняя длина цепей, вырастающих из комплексно связанных активных центров (автокаталитических комплексов), больше, чем скорость полимеризации и средняя длина цепей, возникающих из активных центров, свободно растущих в расплаве.

В работах [2, 6] мы рассчитали кинетическую схему автокаталитической полимеризации такого типа без учета возможности деполимеризации

активных центров. Позднее было показано [3, 4, 6], что ряд экспериментальных фактов, установленных при изучении полимеризации пиридина и хинолина, может быть удовлетворительно объяснен лишь в предположении об обратимости реакции роста цепи, приводящей к установлению в системе полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Рассматриваемая ниже кинетическая схема учитывает это обстоятельство.

Запишем следующую совокупность элементарных реакций:



где  $M$  — мономер,  $I$  — возбудитель,  $A$  и  $A'$  — соответственно свободный и комплексно связанный активные центры (в дальнейшем эти же символы будут использованы для обозначения концентраций),  $k_{ин}$  и  $k'_{ин}$ ,  $k_p$  и  $k'_p$ ,  $k_{д}$  и  $k'_{д}$ ,  $k_0$  и  $k'_0$  — константы скоростей инициирования, роста, деполимеризации и обрыва цепи, характеризующие активные центры  $A$  и  $A'$ ,  $P$  — звено полимера,  $n$  — коэффициент полимеризации,  $v$  и  $v'$  — скорости взаимных превращений активных центров, которые могут происходить при образовании или разрушении автокаталитических комплексов. В качестве упрощения допускается, что константы скоростей не зависят от  $n$ , как это было сделано в работе [7] при кинетическом анализе полимеризации фенилацетилена. (При полимеризации, сопровождающейся образованием полимера с сопряженными двойными связями, это допущение дает худшее приближение, чем при полимеризации, например, винильных мономеров, однако оно, по-видимому, достаточно для качественного теоретического описания процесса). Мы принимаем также линейную схему ограничения цепей, поскольку полимеризация иницируется протонами и, следовательно, происходит гетеролитически, что исключает квадратичный (рекомбинационный) обрыв. Кроме того, на примере полимеризации фенилацетилена было показано, что даже при радикальном иницировании ограничение цепей не связано с рекомбинацией полисопряженных макрорадикалов [7, 8].

Рассмотрим два предельных случая: 1) полимер, образующийся в ходе реакции, остается в расплаве и автокаталитические комплексы образуются в гомогенной системе; 2) образующийся полимер выпадает в осадок, и автокаталитические комплексы образуются на поверхности полимерных частиц.

**Гомогенная система.** Скорости изменения концентрации активных центров типа  $A$  и  $A'$  в гомогенной системе можно записать в виде уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= k_{ин} IM - k_0 AM + v' - v, \\
 \frac{dA'}{dt} &= k'_{ин} IM (M_0 - M) - k'_0 A'M + v - v',
 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $M_0$  — начальная концентрация мономера,  $M$  — концентрация мономера в момент времени  $t$ , а  $(M_0 - M)$  — концентрация звеньев макромолекул. Общая скорость полимеризации на активных центрах  $A$  и  $A'$  с учетом деполимеризации записывается в виде:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p AM + k'_p A'M - k_{д}A - k'_{д}A'. \quad (2)$$

Принимая условия стационарности и полагая, что в стационарном состоянии  $v = v'$  (т. е. в любой момент времени существует равновесие между свободно растущими цепями и растущими цепями, связанными в автокаталитические комплексы), получаем:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p k_{ин}}{k_0} IM + \frac{k_p' k_{ин}'}{k_0'} IM (M_0 - M) - \frac{k_d k_{ин}'}{k_0'} I (M_0 - M) - \frac{k_d' k_{ин}}{k_0} I. \quad (3)$$

При установлении полимеризационно-деполимеризационного равновесия скорость полимеризации равна скорости деполимеризации, т. е.

$$k_p M_e A = k_d A \text{ и } k_p' M_e A' = k_d' A'. \quad (4)$$

Здесь  $M_e$  — равновесная концентрация мономера. (Последние выражения справедливы в предположении, что коэффициент полимеризации образующегося полимера  $P \gg 1$ , что константы скоростей не зависят от  $P$  активных центров и что активность мономера равна его концентрации.) Отсюда  $K_e = k_p / k_d = k_p' / k_d'$ , т. е.  $k_d = k_p / K_e$  и  $k_d' = k_p' / K_e$ , где  $K_e$  — константа равновесия. Вводя обозначения  $\alpha = k_p k_{ин} / k_0$  и  $\beta = k_p' / k_{ин}' / k_0'$ , получаем:

$$-\frac{dM}{dt} = -\beta IM^2 + (\alpha + \beta M_0 + \beta K_e^{-1}) IM - K_e^{-1} I (\alpha + \beta M_0). \quad (5)$$

Если  $\delta = \beta M_0 / \alpha > 1$ , то процесс происходит автокаталитически. Величина  $\delta$  показывает, во сколько раз удельная скорость полимеризации в автокаталитических комплексах выше скорости полимеризации на свободных активных центрах.

Интегрируя уравнение (5) в предположении, что изменением концентрации возбуждителя в ходе реакции можно пренебречь, получаем:

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = \left(1 - \frac{1}{M_0 K_e}\right) \frac{\exp\left\{\alpha \left[1 + \delta \left(1 - \frac{1}{M_0 K_e}\right)\right]\right\} It - 1}{\exp\left\{\alpha \left[1 + \delta \left(1 - \frac{1}{M_0 K_e}\right)\right]\right\} It + \delta \left(1 - \frac{1}{M_0 K_e}\right)}. \quad (6)$$

Если связь концентрации мономера со степенью превращения дается уравнением  $Q = (M_0 - M) / M_0$ , то, учитывая, что  $K_e = M_e^{-1}$  и вводя обозначение  $\gamma = \alpha [1 + \delta (1 - (1 / M_0 K_e))] = \alpha (1 + \delta Q_e)$ , получаем

$$Q = Q_e \cdot \frac{e^{\gamma It} - 1}{e^{\gamma It} + \delta Q_e}, \quad (6')$$

где  $Q_e$  — равновесная степень превращения. В отсутствие деполимеризации ( $K_e \rightarrow \infty$ ,  $Q_e \rightarrow 1$ ) уравнения (6) и (6') превращаются в полученное нами ранее [2, 6]. На рис. 1 представлены кинетические кривые, построенные в координатах  $Q / Q_e - t$  для различных значений  $\gamma$  и  $\delta Q_e$ . Константы  $\delta$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть найдены из соответствующих экспериментальных кривых путем несложных расчетов. Можно показать, что

$$\ln \delta Q_e = \frac{4t_m \cdot \delta Q_e \cdot \operatorname{tg} x}{1 + \delta Q_e}; \quad \alpha = \frac{4\delta Q_e \cdot \operatorname{tg} x}{(1 + \delta Q_e)^2 I}; \quad \beta = \alpha \delta / M_0,$$

где  $t_m$  — абсцисса точки перегиба на кинетической кривой,  $\operatorname{tg} x$  — тангенс угла наклона касательной к точке перегиба (максимальная скорость). Если  $\delta Q_e \gg 1$ , то  $\ln \delta Q_e \approx 4t_m \cdot \operatorname{tg} x$  и  $\alpha \approx 4 \operatorname{tg} x / \delta Q_e I$ . Из рис. 1 видно, что кинетические кривые характеризуются индукционными периодами, которые вырождаются при уменьшении параметра  $\delta$ .

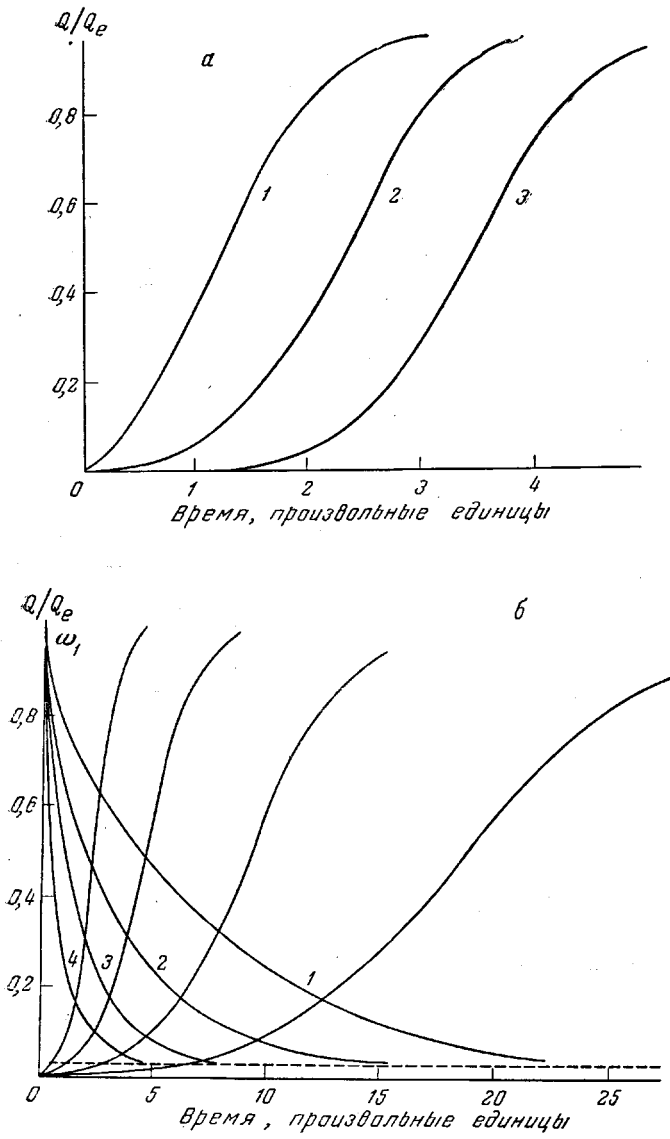


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости  $Q/Q_e$  и  $\omega_1$  от времени при различных значениях параметров  $\delta Q_e$  и  $\gamma$ :  
 а:  $\gamma = 2$ ; 1 —  $\delta Q_e = 10$ ; 2 —  $\delta Q_e = 100$ ; 3 —  $\delta Q_e = 1000$ ;  
 б:  $\delta Q_e = 100$ ; 1 —  $\gamma = 0,25$ ; 2 —  $\gamma = 0,5$ ; 3 —  $\gamma = 1$ ; 4 —  $\gamma = 2$

Весовые доли полимера, образующегося в любой момент времени на свободных активных центрах и на автокаталитических комплексах ( $v_1$  и  $v_2$ ), равны:

$$v_1 = 1 - v_2 = \frac{k_p A M - k_d A}{k_p' A' M + k_p A M - k_d' A' - k_d A} = \frac{k_p A}{k_p' A' + k_p A} \quad (7)$$

Учитывая уравнение (6) и подставляя значения  $A$  и  $A'$ , полученные из условий стационарности, имеем

$$v_1 = 1 - v_2 = \frac{e^{\gamma t} + \delta Q_e}{(1 + \delta Q_e) e^{\gamma t}} \quad (8)$$

Весовые доли полимера, образовавшегося на свободных активных центрах и на автокаталитических комплексах за время  $t$  ( $\omega_1$  и  $\omega_2$ ), выражаются формулами:

$$\omega_1 = \int_0^Q v_1 dQ \Big/ \int_0^Q dQ \quad \text{и} \quad \omega_2 = \int_0^Q (1 - v_1) dQ \Big/ \int_0^Q dQ.$$

Подставляя значения  $v_1$  и  $v_2$  и  $dQ$  (полученное при дифференцировании уравнения (6') как функции  $t$ ) и интегрируя в пределах от нуля до  $t$ , получаем:

$$\omega_1 = 1 - \omega_2 = \frac{1}{\delta Q_e} \left[ \gamma I t + \ln \frac{\delta Q_e + 1}{\delta Q_e + e^{\gamma I t}} \right] \frac{e^{\gamma I t} + \delta Q_e}{e^{\gamma I t} - 1}. \quad (9)$$

При анализе формулы (9) приходим к выводу, что в ходе реакции доля полимера, образовавшегося на свободных активных центрах, которая в первый момент равна единице, уменьшается, стремясь к предельному значению  $\ln(\delta Q_e + 1) / \delta Q_e$  (рис. 1). Доля полимера, образовавшегося на автокаталитических комплексах, возрастает от нуля до предельного значения  $(\delta Q_e - \ln \delta Q_e) / \delta Q_e$ .

Если средняя длина цепей, образующихся из автокаталитических комплексов ( $\bar{p}_1$ ), больше, чем средняя длина цепей, образующихся из свободных активных центров ( $\bar{p}_2$ ), т. е.  $k_p' k_0 / k_p k_0' > 1$ , то в ходе реакции продукт обогащается высокомолекулярной фракцией\*. Из уравнения (9) следует также, что при фиксированной продолжительности полимеризации ( $t = \text{const}$ ) доля высокомолекулярной фракции возрастает с увеличением концентрации возбуждителя.

**Гетерогенная система.** Скорость изменения концентрации свободных активных центров  $A$  и автокаталитических комплексов  $A'$ , адсорбированных на поверхности полимера, выпадающего в осадок, можно записать в виде уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= k_{ин} IM - k_0 AM + v' - v, \\ \frac{dA'}{dt} &= k_{ин}' \vartheta_I \vartheta_M S - k_0' \vartheta_{A'} \vartheta_M S + v - v', \end{aligned} \quad (10)$$

где  $S$  — поверхность образовавшегося полимера,  $\vartheta_I$ ,  $\vartheta_M$  и  $\vartheta_{A'}$  — соответственно доли поверхности, занятой молекулами инициатора, мономера и автокаталитическими комплексами  $A'$ . Принимая условия стационарности и равенства скоростей взаимного превращения активных центров ( $A$  и  $A'$ ), для общей скорости полимеризации в гетерогенной системе получаем:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p k_{ин}}{k_0} IM + \frac{k_p' k_{ин}'}{k_0'} \vartheta_I \vartheta_M S - \frac{k_d k_{ин}}{k_0} I - \frac{k_d' k_{ин}'}{k_0'} \vartheta_I S. \quad (11)$$

Если скорость изменения стационарной концентрации реагирующих веществ существенно меньше скорости установления адсорбционного равновесия в системе, то

$$\vartheta_M = \frac{K_M M}{1 + K_M M} \quad \text{и} \quad \vartheta_I = \frac{K_I I}{1 + K_I I}, \quad (12)$$

где  $K_M$  и  $K_I$  — константы равновесий «свободный мономер  $\rightleftharpoons$  мономер, сорбированный на поверхности» и «свободный возбуждитель  $\rightleftharpoons$  возбуждитель, сорбированный на поверхности». При высоких температурах, при

\* Величины  $\bar{p}_1$  и  $\bar{p}_2$  могут быть легко получены, как функции  $t$ .

которых происходят реакции, адсорбционные равновесия сильно сдвинуты в сторону свободных продуктов. Поэтому можно принять, что  $K_M M \ll 1$  и  $K_I I \ll 1$ , т. е.  $\theta_M = K_M M$  и  $\theta_I = K_I I$ .

Для упрощения дальнейших расчетов в первом приближении примем также, что поверхность полимера, образовавшегося в единице объема,

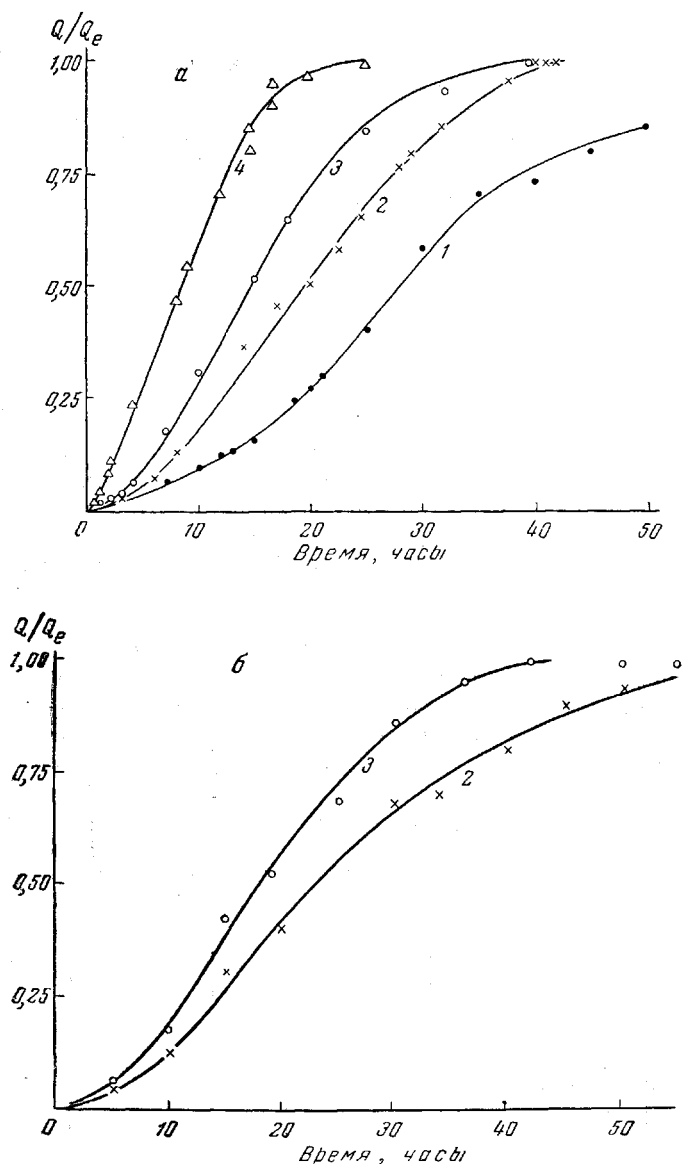


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации пиридина в координатах  $Q/Q_e - t$ :

а:  $[I] = 0,77$  моль/кг; б:  $[I] = 0,50$  моль/кг. Температура: 1 — 330°; 2 — 340°; 3 — 350°; 4 — 370°

пропорциональна изменению концентрации мономера в ходе реакции, т. е.  $S = x(M_0 - M)$ , где  $x$  — коэффициент пропорциональности. Это предположение трудно обосновать теоретически, однако любой другой закон возрастания поверхности по мере расходования мономера не приведет к качественному изменению зависимостей, вытекающих из уравнения (11). Учитывая условие равновесия (см. стр. 1854), производя соответствующие

подстановки в уравнение (11) и вводя обозначения  $\alpha = k_p k_{ин} / k_0$  и  $\beta = k_p' k'_{ин} K_I K_M x / k_0'$ , окончательно получим уравнение

$$-\frac{dM}{dt} = \beta IM^2 + (\alpha + \beta M_0 + \beta K_e^{-1}) IM - K_e^{-1} I (\alpha + \beta M_0), \quad (13)$$

которое по форме совпадает с уравнением (5). Интегрирование этого уравнения в предположении постоянства  $x$  и  $I$  и последующие вычисления совершенно аналогичны рассмотренным в случае гомогенной системы и приводят к аналогичным результатам (уравнения (6) и (9)).

Таким образом, из теоретического рассмотрения автокаталитической полимеризации качественно вытекают все зависимости, обнаруженные экспериментально при изучении полимеризации пиридина и хинолина.

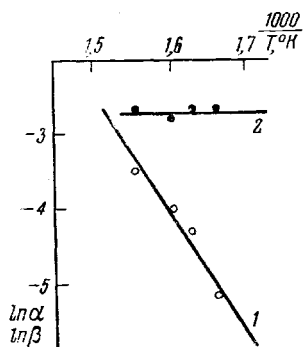


Рис. 3. Зависимость  $\ln \beta$  (2) и  $\ln \alpha$  (1) от  $1/T$

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации пиридина [3], построенные в соответствии с уравнением (6') в координатах  $Q/Q_e - t$ . По этим кривым, пользуясь описанным выше методом, оценены параметры  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\delta$ , которые соответственно характеризуют скорость полимеризации в автокаталитических комплексах, скорость полимеризации на свободных активных центрах и отношение этих скоростей. Значения параметров приведены в таблице. Из таблицы видно, что в согласии с теорией параметр  $\delta$  при данной температуре практически не зависит от концентрации возбуждителя. С повышением температуры  $\delta$  уменьшается, что соответствует экспериментально наблюдаемому вырождению автокатализа.

Зависимости  $\ln \beta$  и  $\ln \alpha$  от обратной температуры представлены на рис. 3. Температурный коэффициент изменения  $\alpha$  и  $\beta$  определяется эффективными энергиями активации полимеризации в автокаталитических комплексах ( $E'_{эф}$ ) и на свободных активных центрах ( $E_{эф}$ ). Для рассматриваемой системы  $E'_{эф} \approx 0$  ккал/моль,  $E_{эф} \approx 30$  ккал/моль. Легко показать, что  $E_{эф} = E_{ин} + E_p - E_0$ , где  $E_{ин}$ ,

Значения кинетических параметров, вычисленные по кривым рис. 2

Температура, °C	[I] = 0,77 моль · кг <sup>-1</sup>			[I] = 0,50 моль · кг <sup>-1</sup>		
	$\delta$	$\beta \cdot 10^2$ , кг <sup>2</sup> · моль <sup>-2</sup> · час <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^2$ , кг · моль <sup>-1</sup> · час <sup>-1</sup>	$\delta$	$\beta \cdot 10^2$ , кг <sup>2</sup> · моль <sup>-2</sup> · час <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^2$ , кг · моль <sup>-1</sup> · час <sup>-1</sup>
330	82	6,6	0,5	—	—	—
340	31	6,7	1,4	29	8,0	1,7
350	22	6,1	1,8	20	7,6	2,3
370	15	7,0	2,9	—	—	—

$E_p$  и  $E_0$  — соответственно энергии активации иницирования, роста и обрыва цепей на свободных активных центрах. Для гомогенной системы  $E_{эф}' = E_{ин}' + E_p' - E_0'$ , где  $E_{ин}'$ ,  $E_p'$  и  $E_0'$  — энергии активации, характеризующие те же элементарные реакции в автокаталитических комплексах. Для гетерогенной системы в величину  $E_{эф}'$  входят также энthalпии адсорбции мономера и инициатора на поверхности полимера:  $E_{эф}' = E_{ин}' + E_p' - E_0' - (\Delta H_1 + \Delta H_M)$ .

В работе [3] была указана возможность установления равновесной концентрации мономера в реакционной системе путем агрегации образующегося полимера с освобождением эквивалентного количества хлористого цинка, который играет роль растворителя. Строго говоря, в этом случае

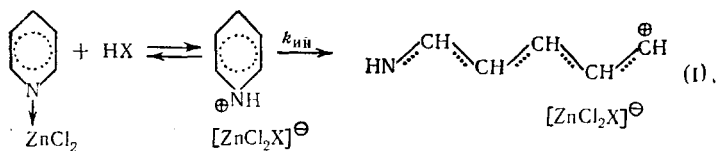
при обработке данных эксперимента нужно пользоваться уравнением (6), а не уравнением (6'), поскольку связь степени превращения с концентрацией мономера дается уравнением:

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{(1 - \lambda) Q}{1 - \lambda Q}, \quad (14)$$

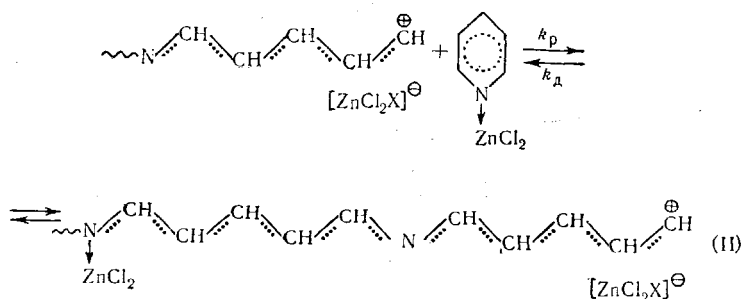
где  $\lambda$  — отношение удвоенного молекулярного веса лиганда (пиридина или хинолина) к молекулярному весу комплекса. Такая обработка приводит к несколько иным значениям  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$ , которые, однако, остаются величинами того же порядка, что и приведенные в таблице. Характер зависимостей параметров от температуры при этом не меняется. Поэтому учитывая, что параметры  $\beta$  и  $\delta$  в уравнении для гетерогенной системы включают множитель  $x$ , который для упрощения математической обработки принят постоянным, но который в действительности может являться функцией температуры и концентрации мономера, уточнение расчетов в соответствии с уравнением (14) вряд ли можно считать целесообразным.

Рассмотрим теперь возможный химизм полимеризации пиридина и хинолина. В работах [1—5] были приведены экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу того, что полимеризация этих соединений в комплексах с координационно ненасыщенными галогенидами металлов протекает с раскрытием ароматических гетероциклов. Такое направление реакции представляется вероятным и из общих соображений, поскольку известно, что связывание электронной пары у атомов азота в соединениях пиридина (например, в результате образования четвертичных солей) существенно увеличивает поляризацию связей C—N в цикле и способствует их гетеролитическому расщеплению. Комплексообразование в рассматриваемых нами системах, видимо, приводит к аналогичному эффекту, снижая энергию активации реакции раскрытия цикла. В этом состоит кинетическая роль комплексообразователя.

Инициирование полимеризации пиридина в комплексе с  $ZnCl_2$  при участии веществ с подвижными протонами можно представить следующей реакционной схемой (для простоты изображена только одна из двух молекул пиридина, связанных с каждой молекулой хлористого цинка):

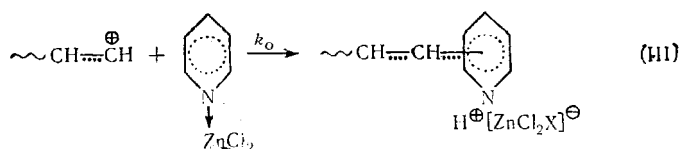


Рост цепи происходит в результате атаки катионом карбония очередной молекулы пиридина, связанной в комплексе:



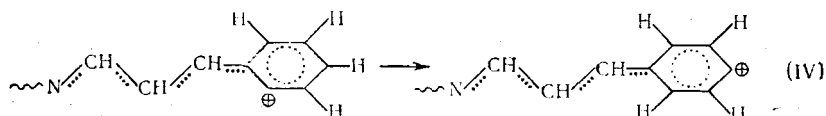
Обрыв цепи может произойти, если вместо расщепления цикла катион карбония проалкилирует молекулу пиридина:





Последняя реакция необратима. Возможно, что именно с ней связано присутствие в ИК-спектре полипиридина очень слабой полосы с максимумом в области  $755 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям монозамещенных пиридиновых циклов [2, 3].

Полимеризацию хинолина можно представить аналогичными реакционными схемами, однако в этом случае на стадии роста цепи, видимо, может происходить внутримолекулярный перенос гидрид-иона из *para*-положения в *фенильном* ядре в *ortho*-положение:



Таким путем можно объяснить присутствие в ИК-спектрах полихинолинов наряду с полосой, соответствующей колебаниям *ortho*-замещенных фенильных ядер, полосы, характерной для *para*-замещенных [4]. Автокаталитический эффект, наблюдающийся при полимеризации, по всей вероятности, обусловлен ускорением элементарных реакций I и II в том случае,

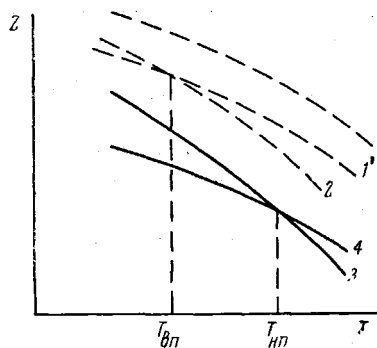


Рис. 4. Возможные формы зависимости термодинамических потенциалов ( $Z$ ) исходных и конечных продуктов полимеризации от температуры:

1 и 1' — чистый полимер; 2 — чистый мономер; 3 — полимер + комплексобразователь; 4 — мономер + комплексобразователь

если они протекают на частицах уже образовавшегося полимера. Несомненно, что явление автокатализа тесно связано со специфическими электронными свойствами макромолекул с системой сопряжения [9]. Специальному изучению этого вопроса будет посвящена одна из следующих публикаций.

В заключение кратко рассмотрим некоторые термодинамические аспекты, касающиеся роли комплексобразователей при полимеризации ароматических гетероциклов. Превращение «чистый жидкий мономер → твердый полимер, не растворимый в мономере», должно сопровождаться уменьшением энтропии системы ( $\Delta S_{\text{сум}} < 0$ ). Теоретическая оценка энтальпии перехода ( $\Delta H_1$ ) «бензол → бесконечно длинная изолированная полиеновая цепь» дает величину порядка  $+ 6 \text{ ккал/моль}$  [10]. Увеличение энтальпии связано с частичной потерей энергии сопряжения. Энтальпия перехода «ароматический гетероцикл — полисопряженная цепь» должна быть близкой величиной. Суммарная энтальпия полимеризации  $\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{агр}}$ , где  $\Delta H_{\text{агр}}$  — энтальпия агрегации полимера. Таким образом, если  $\Delta H_{\text{агр}} > -6 \text{ ккал}$  в расчете на основной моль, то полимеризация невозможна во всей области температур ( $\Delta Z_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{сум}} - T\Delta S_{\text{сум}} > 0$ ). Если принять  $\Delta S_{\text{сум}}$  порядка  $-20 - -30 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , то при комнатной температуре полимеризация может происходить только в том случае, если  $\Delta H_{\text{агр}} < -12 - -15 \text{ кал}$  в расчете на основной моль. Для осуществления полимеризации при более высоких температурах необходимо, чтобы  $\Delta H_{\text{агр}}$  была еще меньше. Процессы полимеризации, сопровождающиеся уменьшением энтропии и энтальпии, как известно, характеризуются верхней предельной температурой ( $T_{\text{вл}}$ ), при которой  $\Delta Z = 0$  и выше которой полимеризация термодинамически невозможна.

Сказанное иллюстрируется соответствующими кривыми  $Z(T)$  (рис. 4). Пересекающиеся пунктирные кривые 1 и 2 иллюстрируют случай  $\Delta H_{\text{агр}} < -6$  ккал/моль. Абсцисса точки пересечения дает  $T_{\text{вп}}$ . Случай  $\Delta H_{\text{агр}} > -6$  ккал/моль соответствует непересекающимся пунктирным кривым (1 и 2). При полимеризации мономера, связанного в стехиометрический комплекс, величины  $\Delta H_{\text{сум}}$  и  $\Delta S_{\text{сум}}$  включают разности теплот и энтропий комплексообразования конечных и исходных продуктов. Если энтропия системы «мономер — комплексообразователь» ниже, чем энтропия системы «полимер — комплексообразователь» (а это возможно в том случае, когда при полимеризации происходит полное или частичное освобождение комплексообразователя), то реакция может идти с увеличением энтальпии ( $\Delta H_{\text{сум}} > 0$ ), т. е. с отрицательным тепловым эффектом, что в действительности и наблюдается в опыте. Для подобных систем характерна нижняя предельная температура полимеризации ( $T_{\text{вп}}$ ), при которой  $\Delta Z = 0$  и ниже которой реакция термодинамически невозможна. Этот случай иллюстрируется сплошными кривыми  $Z(T)$  (рис. 4), пересекающимися в точке, абсцисса которой равна  $T_{\text{вп}}$ . Таким образом, присутствие в системе комплексообразователя не только создает кинетически благоприятные условия для осуществления полимеризации, но и вносит качественные изменения в ее термодинамические характеристики.

### Выводы

1. Предложена кинетическая схема автокаталитической полимеризации с учетом обратимости реакции роста цепи и получены кинетические уравнения, объясняющие основные закономерности полимеризации пиридина и хинолина в стехиометрических комплексах с хлористым цинком.

2. Предложен механизм полимеризации ароматических азотсодержащих гетероциклов и высказаны соображения о роли комплексообразователя в этих реакциях.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
16 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
2. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963 г.
3. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.
4. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1814, 1964.
5. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1964, 391.
6. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 1073, 1963.
7. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, В. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
8. И. М. Баркалов, Диссертация, М., 1963.
9. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
10. P. Corradini, Rend. Acad. Naz. Lin. classe di Scienze, ser. 8, 25, 517, 1958.

### KINETICS AND MECHANISM OF THE POLYMERIZATION OF AROMATIC HETEROCYCLIC COMPOUNDS

*V. A. Kabanov, V. A. Kargin, V. P. Kovaleva, D. A. Topchiev*

#### Summary

A kinetic scheme for autocatalytic polymerization has been proposed in which account is made of the reversibility of the chain growth reaction. Kinetic equations have been derived for the basic parameters of the polymerization of pyridine and quinoline in stoichiometric complexes with zinc chloride, occurring with ring cleavage. A mechanism of the polymerization has been suggested and a discussion has been made of the role of the complexing agents in these reactions. The complexing agent, binding the unshared electron pair of the nitrogen atom enhances the polarization of the nitrogen-carbon bond in the ring and facilitates the heterolytic cleavage of the latter by a proton with the formation of a conjugated bond carbonium cation. Chain formation occurs as the result of the successive addition of a monomer molecule to the active cation. The elementary act of chain growth involves the heterolytic cleavage of the aromatic heteroring.