

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1964

УДК 66.095.264+678.745

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРИДИНА В КОМПЛЕКСЕ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

*B. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов,
В. А. Карагин*

В работах [1, 2] сообщалось о возможности получения полипиридина путем полимеризации пиридина, связанного в комплекс с хлористым цинком (C_5H_5N)₂·ZnCl₂, и были высказаны некоторые соображения о строении образующегося полимера и механизме реакции. Настоящая статья посвящена более подробному рассмотрению этого вопроса с привлечением новых экспериментальных данных, полученных нами в последнее время.

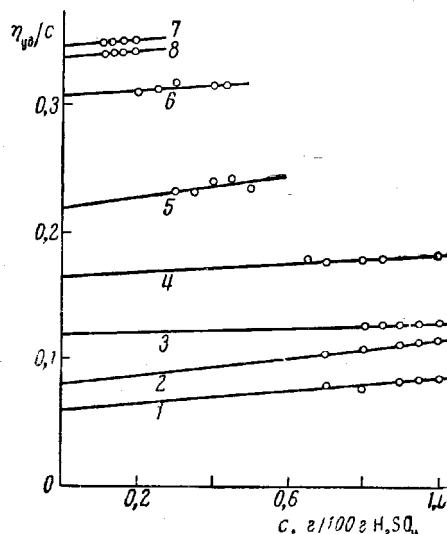


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для полимеров пиридина, полученных в различных условиях.

Температура 370°, концентрация возбудителя HPO_3 0,77 моль/кг; время полимеризации (часы): 1 — 2, 2 — 4, 3 — 8, 4 — 12, 5 — 15, 6 — 17, 7 — 20, 8 — 25

Методика

Приготовление комплекса проводили по методике, описанной в [8]. Пиридин, выдерживавшийся в течение недели над KOH, перегоняли над металлическим патрием. Отбирали фракцию, кипящую при 115°/760 мм. Очищенный таким образом мономер добавляли к водному раствору хлористого цинка. Выпавший в осадок кристаллический комплекс состава (C_5H_5N)₂·ZnCl₂ отделяли на воронке Бюхнера и сушили при 115°. Температура плавления кристаллов, в соответствии с литературными данными, лежит в интервале 205—210°.

Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах, которые термостатировали при заданной температуре. Температуру полимеризации поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Предварительно ампулы, заполненные комплексом, в течение нескольких часов выдерживали в высоком вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм) для удаления влаги и кислорода воздуха. В качестве возбудителей полимеризации использовали кристаллическую метафосфорную кислоту и кристаллический хлоргидрат пиридина. Свободный объем заполненных ампул не превышал 5—10 мл при навеске комплекса 6 г.

Выделение полимера пиридина достигалось растворением реакционной массы в концентрированной серной кислоте с последующим осаждением полимера водой. Основная масса хлористого цинка при этом остается в растворе. Осажденный полимер многократно отмывали водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса при 100—110°. Зольность полученных продуктов не превышала 1—2%. Степень превращения вычисляли в расчете на пиридин, содержащийся в исходном комплексе.

Характеристическую вязкость полимеров в концентрированной серной кислоте определяли при помощи вискозиметра Убеллода, допускавшем последовательное разбавление исследуемого раствора. Концентрации исходных растворов варьировались от 1 до 0,1%. Специальными опытами было показано, что повторное переосаждение полимера из серной кислоты не изменяет значения его характеристической вязкости.

Всех вискозиметрических определениях была достигнута хорошая воспроизведимость. В интервале исследованных концентраций растворы полимера не обнаруживали аномалий вязкости. На рис. 1 представлены типичные зависимости η_{sp}/c от c для полимеров, полученных в различных условиях. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрографе Хильгер. Образцы готовили прессованием в таблетках с КВг.

Результаты экспериментов и обсуждение

При нагревании расплава комплекса $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$ при температурах выше 380° вначале образуется темноокрашенный продукт, по внешнему виду гомогенно распределенный в расплаве. Затем наряду с возрастанием вязкости расплава происходит постепенное агрегирование частиц полимера и образование осадка. Введение протонсодержащих возбудителей (HPO_3 , $C_5H_5N \cdot HCl$, H_2O) позволяет снизить температуру полимеризации до 330° . При полимеризации в интервале $330-370^\circ$ практически не наблюдалось образования низкомолекулярных газообразных веществ. Выделенные полимерные продукты растворимы в концентрированной серной, фосфорной и частично в муревиной кислотах. Характеристическая вязкость нефракционированных полимеров в зависимости от условий получения изменяется в интервале $0,05-0,35$ 100 г/г .

Для установления структуры продукта полимеризации его ИК-спектр был сопоставлен со спектрами двух модельных соединений (рис. 2):

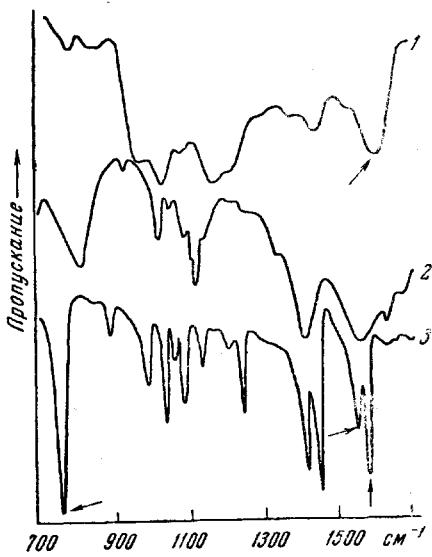
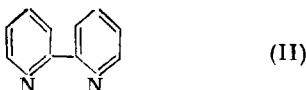
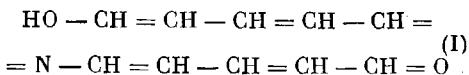


Рис. 2 ИК-спектры полипиридина (кривая 1) и модельных соединений I (кривая 2) и II (кривая 3).

В спектрах полимера и соединения I присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом в области 1600 см^{-1} , которая, вероятно, соответствует валентным колебаниям в линейной сопряженной цепи. В спектре соединения II наблюдаются два узких интенсивных пика при 1550 и 1590 см^{-1} , соответствующие колебаниям пиридиновых циклов. В спектре полимера почти полностью отсутствует пик при 755 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям C—H-связей в пиридиновых циклах, который четко проявляется в спектре соединения II.

Приведенные данные свидетельствуют в пользу того, что полипиридин в основном построен из открытых молекулярных цепей с сопряженными двойными связями, и дают известные основания приписать ему формулу: $(-N=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-)_n$.

В пользу сделанного предположения свидетельствует также факт практического полного отсутствия в продуктах реакции низкомолекулярных га-зообразных веществ, которые неизбежно должны были бы выделяться в больших количествах при образовании полициклических полимерных продуктов.

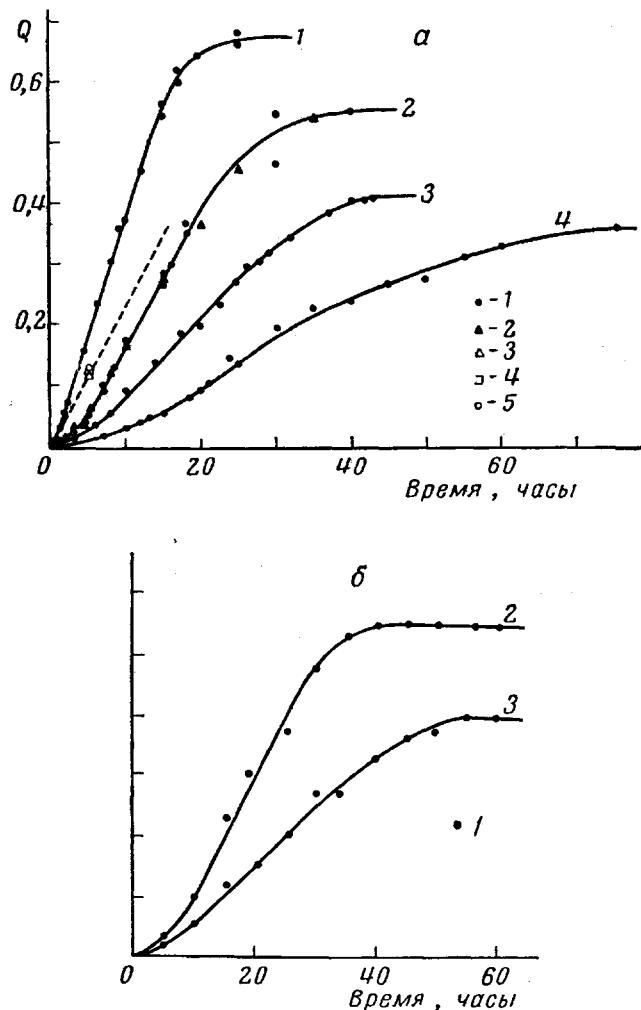


Рис. 3. Кинетика полимеризации пиридина в комплексе с хлористым цинком при различных температурах:

370° (кривая 1), 350° (кривая 2), 340° (кривая 3), 330° (кривая 4).
a — Концентрация возбудителя 0,77 моль/кг, *б* — концентрация возбудителя 0,5 моль/кг.

1, 3 — 5 — возбудитель HPO_3 , 2 — возбудитель хлоргидрат пиридина. Пунктир проведен через точки, соответствующие значениям степеней превращения, полученным в опытах с добавкой полипиридина, синтезированного при 350° в течение 40 час в исходную реакционную смесь в количестве: 3 — 5%, 4 — 7%, 5 — 10% от веса комплекса

На рис. 3, *a* представлены зависимости степени превращения пиридина в полимер (*Q*) от времени (*t*). Характерно, что все кинетические кривые стремятся к предельным значениям *Q*, меньшим единицы и возрастающим с повышением температуры.

Это явление, в принципе, может быть обусловлено следующими причинами: 1) протеканием паряду с полимеризацией побочной реакции, приводящей к превращению части мономера в нереакционноспособное низкомолекулярное соединение, 2) полным израсходованием возбудителя

или накоплением в ходе реакции сильного ингибитора, 3) установлением в системе при некоторой концентрации непрореагированного мономера полимеризационно-деполимеризационного равновесия, благодаря обратимости реакции роста цепи.

Специальными опытами было показано, что после достижения предельной конверсии в реакционной смеси сохраняется химически неизмененный комплекс, из которого может быть выделен мономерный пиридин. Таким образом, первое объяснение следует исключить. Второму объяснению противоречат данные о независимости предельной конверсии при данной температуре от начальной концентрации возбудителя (рис. 3). С упомянутыми фактами хорошо согласуется лишь предположение о равновесной природе пределов. Оно подтверждается также данными о независимости предельной конверсии от химической структуры возбудителя (рис. 3, а, кривая 2). Поэтому третье объяснение можно принять как наиболее вероятное.

Условие равновесия при допущениях, что константа скорости роста цепи k_p и константа скорости деполимеризации k_d не зависят от длины растущей цепи, коэффициент полимеризации $\bar{P} \gg 1$ и активность мономера равна его концентрации, записывается в виде [3]:

$$k_p M_e A = k_d A, \quad (1)$$

где M_e — равновесная концентрация молекул пиридина, связанных в комплексе, A — концентрация активных цепей, способных участвовать в реакции роста цепи и деполимеризации.

В ходе реакции равновесная концентрация мономера, при которой скорость роста цепей становится равной скорости деполимеризации, может достигаться двумя путями. Если образующийся полимер растворим в реакционной смеси (гомогенный случай), то уменьшение концентрации мономера в ходе реакции происходит в результате его разбавления полимером (точнее, комплексом полимера с хлористым цинком). Возможен и другой вариант (гетерогенный случай), когда полипиридин выделяется в виде дисперсной фазы, так что $ZnCl_2$, первоначально связанный в мономерном комплексе, остается в расплаве и выполняет функцию разбавителя. В первом случае связь предельной равновесной степени конверсии (Q_e) с константой равновесия ($K_e = k_p / k_d$) и начальной концентрацией мономера (M_0) дается уравнением:

$$Q_e = (M_0 K_e - 1) / M_0 K_e. \quad (2)$$

Можно показать, что во втором случае константу равновесия следует рассчитывать по уравнению:

$$Q_e = (M_0 K'_e - 1) / (M_0 K'_e - 0,538), \quad (3)$$

где K'_e — константа равновесия в предположении, что разбавление мономера происходит только хлористым цинком, освобождающимся при агрегации полимера, а 0,538 — отношение удвоенного молекулярного веса пиридина к молекулярному весу комплекса $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$. (Отметим, что выпадение в осадок стехиометрического комплекса полимера с хлористым цинком не изменяет концентрации непрореагированного мономера и поэтому не может приводить к установлению полимеризационно-деполимеризационного равновесия).

Значения констант равновесия для различных температур, вычисленные по формулам (2) и (3), представлены ниже. При проведении расчетов концентрации выражали в молях на килограмм реакционной смеси, как предложено в работах [4, 5], поскольку эта величина не зависит от температуры.

Температура, °C	330	340	350	370
K_p	0,244	0,260	0,347	0,459
K'_e	0,197	0,204	0,244	0,300

Из уравнений (2) и (3) следует, что при данной температуре уменьшение начальной концентрации мономера (M_0) должно привести к снижению равновесного выхода Q_e . Это действительно наблюдается при полимеризации в расплаве комплекса, разбавленном расплавом хлористого цинка (рис. 4). Данные, приведенные на рис. 4, можно рассматривать как еще одно подтверждение равновесной природы пределов. Экспериментально полученное значение Q_e при разбавлении лежит между значениями пределов, вычисленных для данного разбавления по уравнениям (2) и (3) с учетом соответствующих значений K_e и K'_e , найденных для случая полимеризации в неразбавленном комплексе. Это, видимо, означает, что

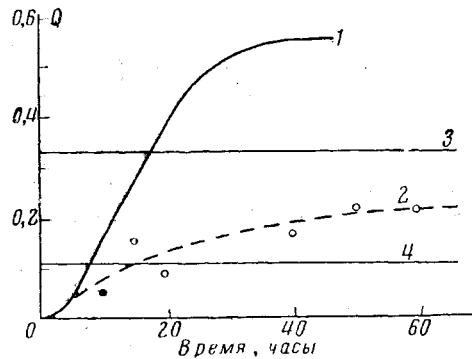


Рис. 4. Кинетика полимеризации пиридинина в комплексе с хлористым цинком

Температура 350°, концентрация возбудителя HPO_3 , 0,77 моль/кг. Концентрация пиридинина (моль/кг): 1 — 6,40 (стехиометрический комплекс), 2 — 4,35 (стехиометрический комплекс разбавлен хлористым цинком), 3 — Q_e , вычисленная по уравнению (2), 4 — Q'_e , вычисленная по уравнению (3)

в действительности полимеризация осуществляется гетерофазно, т. е. уменьшение концентрации мономера в ходе реакции происходит как за счет хлористого цинка, освобождающегося при агрегации и выпадении в осадок полимера, так и за счет комплекса полипиридинина с хлористым цинком, который частично остается в расплаве. Этот вывод вполне соответствует визуальным наблюдениям за ходом реакции (стр. 1677). Из него следует, что истинные значения констант равновесия лежат в промежутке между вычисленными значениями K_e и K'_e . Для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные эксперименты.

Для выяснения возможности установления равновесия путем

частичной деполимеризации полипиридинина в системе, где исходная концентрация мономера ниже равновесной, были поставлены следующие опыты. Четыре ампулы с комплексом и возбудителем нагревали при 350° в течение времени, необходимого для достижения при данной температуре предельной степени конверсии. Две из них были вскрыты для определения выхода полимера, а две другие нагревали еще в течение 60 час. при 380°. Предельная степень конверсии, достигнутая при 350°, при этом практически не изменилась. Это значит, что полимерные цепи, уже образовавшиеся в системе, не участвуют в реакциях, приводящих к созданию активных полимерных частиц, способных подвергаться деполимеризации, т. е. реакция обрыва цепи независимо от ее механизма является практически необратимой. В противном случае степень превращения, достигнутая при 350°, должна была бы уменьшиться, стремясь к ее равновесному значению при 330°. Этот результат вполне соответствует представлениям о высокой кинетической стабильности полимеров с сопряженными связями.

Используя данные о температурной зависимости констант равновесия и уравнение Вант-Гоффа:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (4)$$

где T — абсолютная температура, а R — газовая постоянная, можно оценить энталпию ΔH^0 и энтропию ΔS^0 полимеризации.

Следует, однако, кроме обычных ограничений, связанных с использованием формулы (4) для расчета термодинамических величин, учитывать,

что запись условия равновесия в формуле (1) в данном случае является значительно худшим приближением, чем при рассмотрении полимеризации винильных мономеров, так как при росте макромолекул с сопряженными связями k_p и k_d , вероятно, зависят от длины растущей цепи, вплоть до коэффициентов полимеризации порядка многих единиц, а коэффициенты полимеризации образующегося полимера не превышают многих десятков. Неясно также, насколько хорошее приближение дает замена в выражении (1) активности мономера на его концентрацию. Поэтому приведенный ниже расчет носит в известной мере ориентировочный характер.

Графики зависимостей $\ln K_e$ и $\ln K'_e$ от $1/T$ представлены на рис. 5. Из графиков вычислены ΔH^0 и ΔS^0 , которые оказались равны соответственно 13 ккал/моль и 19 э. е. (в предположении, что реакция происходит гомогенно) и 9 ккал/моль и 12 э. е. (в предположении, что роль разбавителя выполняет $ZnCl_2$, освобождающийся при осаждении полипиридинина). Истинные величины ΔH^0 и ΔS^0 , видимо, лежат в интервале между найденными значениями.

Таким образом, полимеризация комплекса $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$ характеризуется отрицательным тепловым эффектом (энталпия полимеризации больше нуля) и положительной энтропией. В этом смысле описанный процесс совершенно аналогичен полимеризации серы [5, 7, 8] или селена [6], которая, как известно, происходит с раскрытием ненапряженных циклов S_8 или Se_8 и приводит к образованию линейных цепей. Для реакций такого типа характерна нижняя предельная температура в отличие от процессов полимеризации с положительным тепловым эффектом и отрицательной энтропией, которые характеризуются верхней предельной температурой. Предельную температуру можно

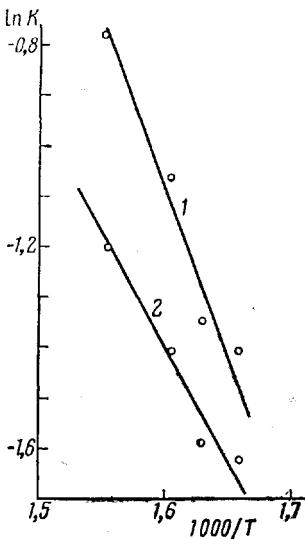


Рис. 5. Зависимости $\ln K_e$ (1) и $\ln K'_e$ (2) от $1/T$ при полимеризации пиридина в комплексе с хлористым цинком

оценить из уравнения:

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln M_0}. \quad (5)$$

Для комплекса $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$ эта величина лежит около 300° С.

Следует отметить, что включение каждой молекулы пиридина в полимерную цепь сопровождается заменой связи мономер — хлористый цинк на связь полимер — хлористый цинк. Поэтому в величины определенных нами термодинамических функций наряду с энталпийей и энтропией перехода мономер — цепь входят разности энталпий и энтропий мономерного и полимерного комплексов.

Проведенное выше рассмотрение позволяет объяснить одну из особенностей кинетических кривых, приведенных на рис. 3, — установление пределов, зависящих от температуры. Другая особенность заключается в наличии индукционных периодов, вырождающихся при повышении температуры. Это явление может быть вызвано рядом причин. Одна из причин — автокатализическое действие полимера, образующегося в реакционной системе.

Добавление к исходной смеси комплекса и возбудителя перед началом реакции заранее полученного полипиридинина увеличивает степень конверсии за выбранное время и снимает индукционный период (рис. 3, a). Этот результат однозначно доказывает, что полипиридинин, образующийся в расплаве комплекса $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$, действительно способен ускорять

полимеризацию новых порций пиридина и подтверждает вывод об автокаталитическом механизме полимеризации, сделанный нами ранее на основании косвенных данных [1]. Как указывалось выше, полимеризация инициируется кислотами. Это значит, что акты иницирования и роста цепей происходят гетеролитически. Следовательно, объяснение автокаталитического эффекта в данном случае не может базироваться на обычных представлениях о диффузионном торможении реакции обрыва в результате возрастания вязкости реакционной среды, развитых применительно к радикальной полимеризации.

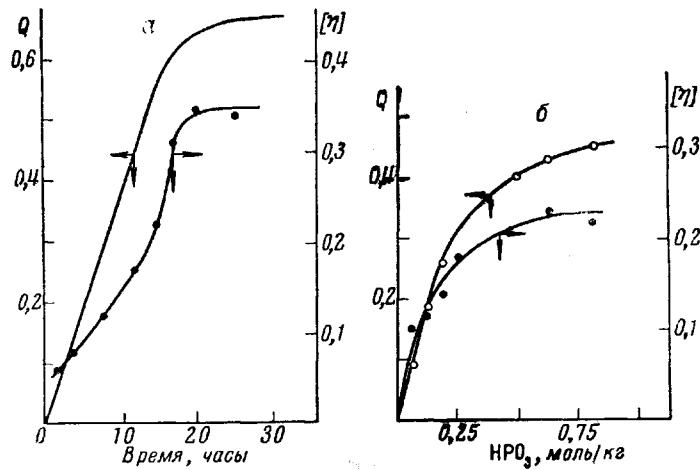


Рис. 6. Зависимость степени превращения и характеристической вязкости полипиридина от времени полимеризации и концентрации возбудителя HPO_3 :

a — концентрация $\text{HPO}_3 = 0,77 \text{ моль/кг}$, температура 370° ; *б* — температура 350° , продолжительность полимеризации 30 час.

На рис. 6, *a* приведена типичная зависимость характеристической вязкости полипиридина от продолжительности полимеризации. Видно, что характеристическая вязкость (*и*, следовательно, средний коэффициент полимеризации) образующегося полимера возрастает во времени и достигает предела одновременно с установлением предельной конверсии. На рис. 6, *б* приведена типичная зависимость характеристической вязкости и степени конверсии от концентрации возбудителя при фиксированном времени полимеризации. И в этом случае характеристическая вязкость увеличивается с возрастанием степени превращения. Иными словами, при заданной продолжительности полимеризации молекулярный вес образующегося полипиридина оказывается тем выше, чем выше концентрация введенного возбудителя. Важно отметить, что достижение предельного значения характеристической вязкости в обоих случаях происходит одновременно с установлением предельной степени превращения. Закономерности, аналогичные представленным на рис. 6, получены и для других температур и продолжительностей полимеризации. Объяснение этим закономерностям будет дано в одной из следующих статей при обсуждении кинетики и механизма полимеризации азотсодержащих ароматических гетероциклов.

Выводы

- При нагревании комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ в присутствии протонсодержащих возбудителей образуется полимер пиридина с сопряженными связями, содержащий гетероатомы азота в цепях сопряжения. Наиболее вероятный путь реакции — раскрытие шестичленного ароматического гетероцикла.

2. Показано, что выход полимера во времени стремится к пределам, зависящим от температуры, концентрации мономера, и не зависящим от концентрации и химической природы использованных катализаторов. Эти факты могут быть истолкованы на основе представлений о полимеризационно-деполимеризационном равновесии. С учетом этих представлений вычислены энталпия, энтропия и нижняя предельная температура полимеризации.

3. Показано, что коэффициент полимеризации полипиридина возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, а при фиксированной продолжительности полимеризации — с концентрацией введенного инициатора.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 XI 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. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963 г.; J. Polymer Sci., C, № 4, 1009, 1964.
3. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Nature, 162, 705, 1948.
4. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 780, 1959.
5. A. Eisenberg, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 46, 19, 1960.
6. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 48, 515, 1952.
7. F. Faibrother, G. Gee, G. T. Merrall, J. Polymer Sci., 16, 459, 1955.
8. D. R. Dubsky, O. O. Kabas, Collect. chem. Comm. Chechosl. I, 530.

POLYMERIZATION OF PYRIDINE IN ITS COMPLEX WITH ZINC CHLORIDE

V. P. Kovaleva, E. D. Kukina, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

Heating the complex $(C_6H_5N)_2 \cdot ZnCl_2$ in the presence of proton containing initiators gives a pyridine polymer with conjugated bonds containing a nitrogen heteroatom in the chains. The most probable reaction pathway lies through opening of the six-membered aromatic ring. The polymer yield has been found to tend to a limit with time, depending on the temperature and monomer concentration, but independent of the concentration or chemical nature of the initiators. These facts may be interpreted in terms of polymerization-depolymerization equilibrium. On the basis of such a concept the enthalpy, entropy and floor temperature limit of the polymerization have been calculated. It has been shown that the degree of polymerization of polypyridine increases with increase in the polymerization time and at a given time, with increase in concentration of the initiator.