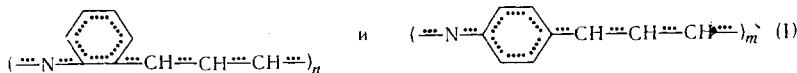


УДК 66.095.264 + 678.745

ОБ ОСОБЕННОСТИХ АВТОКАТАЛИЗА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КОМПЛЕКСА ХИНОЛИНА С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

*В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеv, В. Г. Попов,
В. А. Каргин*

В работах [1, 2] было показано, что при нагревании комплекса хинолина с $ZnCl_2$ происходит раскрытие цикла и образуются полимеры с системой сопряжения с вероятной структурой:



Полимеризация носит автокатализический характер и ускоряется при введении в систему «затравки» полихинолина, полученного ранее в аналогичных условиях. Представляло интерес выяснить, как влияют условия получения затравок на их катализическую активность при заданной температуре.

Для сравнения катализической активности затравок удобно ввести параметр, показывающий относительный прирост выхода полимера в присутствии затравки на единицу веса затравки

$$\chi = (P_a - P) / P_0 P, \quad (1)$$

где P_a и P — количества полимера, образовавшегося за время t соответственно в присутствии и в отсутствие затравки, P_0 — вес введенной затравки.

Физический смысл параметра χ вытекает из следующего рассуждения. Скорость автокатализического процесса в отсутствие затравки для начальной стадии полимеризации, когда расходом мономера можно пренебречь, выражается уравнением

$$\frac{dP}{dt} = x_0 + aP, \quad (2)$$

где x_0 — скорость некатализируемой реакции, a — величина, характеризующая скорость автокатализической реакции. Аналогично в присутствии затравки в количестве P_0 имеем

$$\frac{dP}{dt} = x_0 + a(P_0 + P). \quad (3)$$

Интегрируя уравнения (2) и (3) и произведя несложные преобразования, получаем

$$\frac{a}{x_0} = \frac{P_a - P}{P_0 P} = \chi. \quad (4)$$

Таким образом, в рамках сделанных допущений параметр χ характеризует отношение скоростей катализируемой и некатализируемой реакций.

Опыты по изучению активности затравок полихинолина проводили при 280 и 320° и продолжительности полимеризации 3 часа. В качестве затравок использовали полимеры хинолина, заранее приготовленные, переосажденные из серной кислоты и освобожденные от комплексообразователя по методикам, описанным в [2]. Исследовались затравки, полученные в интервале температур 250—400° при продолжительности полимеризации 10 час. В каждом опыте к 6 г комплекса $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ добавляли 0,1 г затравки. В качестве инициатора полимеризации использовали метафосфорную кислоту в количестве 0,77 моль/кг. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, предварительно откаченных до высокого вакуума. Заданную температуру полимеризации поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

На рис. 1 представлены зависимости χ от температуры получения затравок, относящиеся к измерениям автокатализической активности при 280° (кривая 1) и 320° (кривая 2). Каждая кривая характеризуется двумя достаточно резкими максимумами. Первые максимумы на обеих кривых соответствуют затравкам полихинолинов, температуры приготовления которых совпадают с температурами тестов. Активность затравок, полученных при данной температуре, но выделенных из реакционной среды на различных стадиях полимеризации, начиная с достаточно малых глубин превращения, сохраняется постоянной, хотя концентрация парамагнитных частиц N_s продолжает расти с глубиной превращения. Это иллюстрируется кривыми рис. 2, на котором представлены зависимости глубины превращения (Q), χ и N_s от времени приготовления затравок.

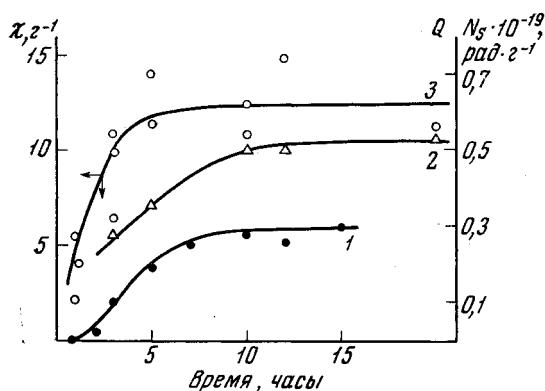


Рис. 1. Зависимость катализической активности затравок полихинолина от температуры их получения (T):

1 — тест при 280°, 2 — тест при 320°

На рис. 2, 3 и 4 представлены зависимости глубины превращения комплекса $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ (1), концентрации неспаренных спинов в образующемся полимере (2) и его катализической активности (3) от продолжительности полимеризации при 280°. Температура теста 280°, продолжительность 3 часа, концентрация HPO_3 0,77 моль/кг

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость концентрации парамагнитных частиц от температуры получения изученных затравок. Для затравок, полученных в интервале температур 250—360°, N_s линейно возрастает. При повышении температу-

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость концентрации парамагнитных частиц от температуры получения изученных затравок. Для затравок, полученных в интервале температур 250—360°, N_s линейно возрастает. При повышении температу-

ры от 360 до 370° наблюдается излом прямой и резкое возрастание N_S , приходящееся на область второго максимума каталитической активности (рис. 1, кривые 1 и 2). В этой же области температур наблюдается резкое возрастание характеристической вязкости затравок (рис. 3, кривая 2), которая в интервале температур 250—360° сохраняется практически постоянной.

Электропроводность затравок полихинолина *, измеренная в вакууме, в зависимости от температуры их получения меняется на 7 порядков, причем в области температуры 360° зависимость $\lg \sigma$ (при 22°) претерпевает

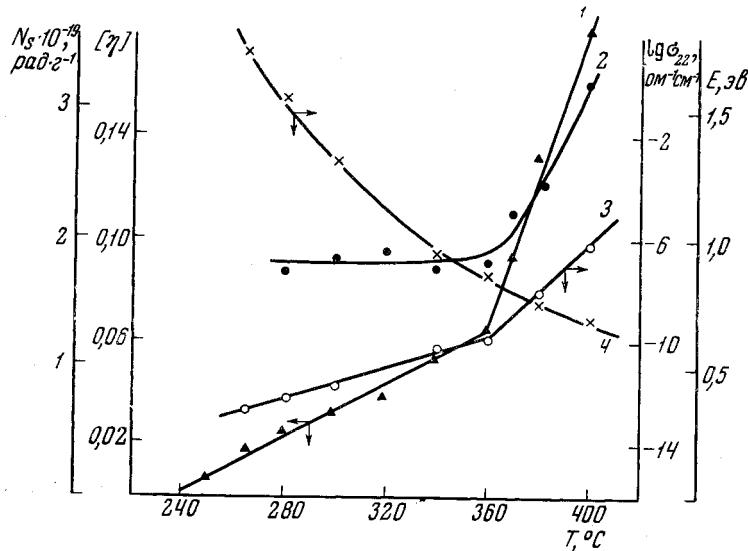
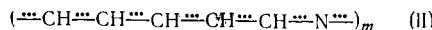


Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных частиц (1), характеристической вязкости $[\eta]$ (2), электропроводности при 22° (3) и энергии активации электропроводности (4) полихинолинов от температуры их получения (T)

излом (рис. 3, кривая 3). Энергия активации проводимости непрерывно падает с повышением температуры получения затравок (рис. 3, кривая 4).

Если вместо полихинолинов в качестве затравок вводить образцы полипиридинов [3—5]



полученные при различных температурах, то наблюдаемый каталитический эффект мал и в пределах ошибки не зависит от температуры получения затравок, хотя концентрация парамагнитных частиц при переходе от «низкотемпературных» затравок к «высокотемпературным» возрастает и во всех случаях превышает таковую в затравках полихинолина (рис. 4).

Из приведенных данных следует, что каталитическая активность затравок не коррелируется прямым образом с концентрацией в них парамагнитных частиц, величинами электропроводности и энергии активации проводимости. Для объяснения сложной экстремальной зависимости каталитической активности от температуры получения затравок необходимо привлечь представления об особенностях их морфологии строения и структуры.

* Электропроводности затравок полихинолина были измерены в лаборатории Б. А. Крепцеля ИНХС АН СССР.

На рис. 5 приведены типичные ИК-спектры полихинолинов. Рассмотрение ИК-спектров полихинолинов, полученных при температурах 250—360°, показывает, что отношение оптических плотностей полос, характеризующих деформационные колебания С—Н в *ortho*- (760 см⁻¹) и *para*-замещенных (830 см⁻¹) бензольных ядрах, тем выше, чем выше температура полимеризации (рис. 6). (Возможная причина образования *para*-замещенных фенильных ядер при полимеризации хинолина указана в работе [6].) В полихинолинах, полученных при температурах выше 360°, наряду с полосами дизамещенных фенильных ядер, появляется полоса в области 870—890 см⁻¹, характеризующая тетразамещение. Это, по всей видимости, связано с протеканием побочных реакций, приводящих к глубоким структурным изменениям (потеря водорода, сшивание), о которых свидетельствует также резкое возрастание характеристической вязкости, сигнала ЭПР и электропроводности.

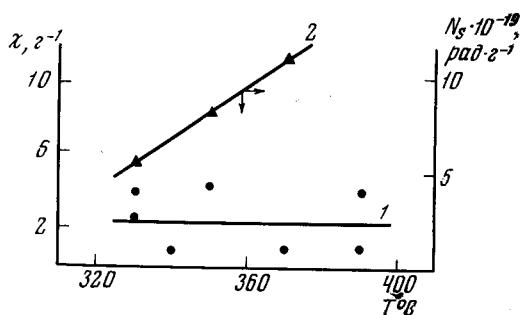


Рис. 4. Зависимость каталитической активности затравок полипиридинина (1) и концентрации в них парамагнитных частиц (2) от температуры получения затравок (T)

Температура теста 280°, продолжительность полимеризации 3 часа. На 6 г комплекса $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ брали 0,1 г затравки полипиридинина; концентрация HPO_3 0,77 моль/кг

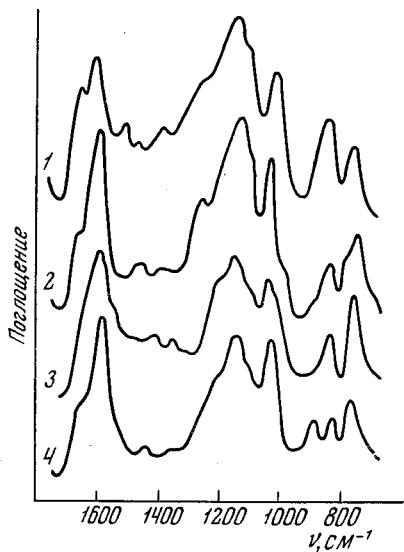


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры полихинолинов, полученных при разных температурах:
1 — 280°, 2 — 320°, 3 — 340°, 4 — 380°

Рис. 6. Зависимость отношения оптических плотностей полос *ortho*- и *para*-замещенных фенильных ядер в полихинолинах от температуры их получения (T)

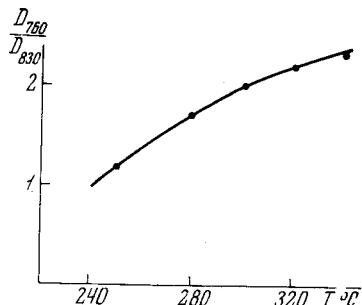
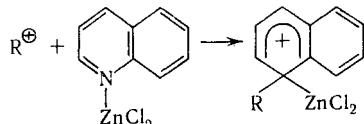


Рис. 6

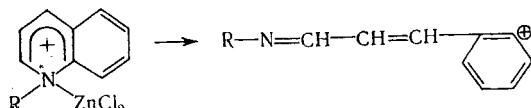
тельствующих об автокатализитической и каталитической активности полимеров с системой сопряжения в различного рода радикальных и ионных реакциях [1—13]. Отсутствие детальных исследований пока не позволяет высказать определенных суждений о механизме активирующего действия,

однако в конечном счете оно, видимо, связано со свойствами парамагнитных частиц, обнаруживаемых в полимерах этого типа [7, 8].

Полимеризация комплекса хинолина с $ZnCl_2$, инициируемая кислыми реагентами, по всей вероятности, протекает по катионному механизму [6]. Можно представить, что при атаке катионом молекулы хинолина, связанной в комплекс, раскрытию цикла предшествует возникновение следующего промежуточного состояния:



и далее:



Тогда применительно к нашему случаю катализическое действие парамагнитной затравки или парамагнитного полимера, уже образовавшегося в системе, на которых адсорбированы реагирующие частицы, может быть связано с понижением энергии переходного комплекса благодаря донорно-акцепторному взаимодействию. При этом переходной комплекс играет роль акцептора, а парамагнитная затравка — донора электрона. Понятно, что в данном случае, как и при других возможных механизмах, структурная корреляция между активными частицами и затравкой может существенно влиять на катализическую активность последней.

Обнаруженные нами максимумы катализической активности затравок полихинолина, полученных при различных температурах, можно толковать двояко.

Первое толкование тривиально. В области температур 250—350° полимеризация хинолина происходит в соответствии с механизмом, предложенным ранее [6], и строение затравок, полученных в этом интервале температур, в основном описывается формулой (I) (см. выше). С повышением температуры синтеза концентрация парамагнитных частиц, ответственных за катализ, непрерывно возрастает (рис. 3, кривая I); одновременно понижается способность затравки диспергироваться в реакционной среде при катализическом teste, т. е. доступность парамагнитных центров для реагирующих частиц. Конкуренция этих двух факторов приводит к возникновению первого максимума катализической активности (рис. 1, кривая 1). При повышении температуры катализического теста (с 280 до 320°) способность затравок к диспергированию возрастает, поэтому максимальную активную оказывается затравка, полученная при более высокой температуре, которая содержит большее число парамагнитных частиц на грамм, т. е. первый максимум на кривой катализической активности смещается в область более высоких температур (рис. 1, кривая 2).

При температурах выше 360° в ходе полимеризации хинолина значительный удельный вес, как уже указывалось, приобретают побочные процессы, связанные с химическим структурированием, потерей водорода и т. п. Фактически затравки, полученные при температуре выше 360°, представляют собой вещества, строение которых существенно отличается от строения полихинолинов, образующихся при более низких температурах. Процессы пиролиза приводят к резкому возрастанию концентрации парамагнитных частиц и некоторому разрыхлению структуры образующегося полимера, т. е. облегчают его диспергирование в реакционной среде при последующих испытаниях на катализическую активность. Отсюда но-

вое возрастание активности. Дальнейшее повышение температуры получения затравок (380 — 400°) приводит к карбонизации и уплотнению. Поэтому, несмотря на продолжающееся возрастанию концентрации неспаренных спинов, наблюдается спад каталитической активности. Таким путем можно объяснить появление второго максимума на кривых 1 и 2 (рис. 1).

Затравки полипиридина, независимо от температуры их получения, плохо диспергируются в расплаве комплекса хинолина и $ZnCl_2$. Поэтому, несмотря на высокую концентрацию парамагнитных частиц, они обладают малой активностью.

В только что приведенных рассуждениях мы не пользовались представлениями о возможной роли специфических структурных факторов в механизме автокатализа и «минимальными средствами» качественно объяснили экспериментальные результаты. Однако нетрудно видеть, что «триивильное» объяснение требует ряда допущений, справедливость которых не очевидна. Нужно, например, принять, что совпадение температур получения максимально активных затравок с температурой каталитических тестов (первые максимумы на кривых 1 и 2, рис. 1) является случайным, что образцы полипиридина, полученные в интервале температур 330 — 400° , одинаково плохо диспергируются в расплаве комплекса хинолина и $ZnCl_2$, хотя их растворимость в кислотах при этом меняется в широких пределах и т. д. В связи с этим не исключено, что простейшее объяснение в данном случае не является достаточным. В качестве альтернативы можно принять, что, по крайней мере, в области первых максимумов, т. е. когда температура получения введенной затравки совпадает с температурой образования нового полимера, реализуется специфический механизм автокатализа, тесно связанный со структурным соотношением затравки и образующегося на ней полимера. Данные об исключительной структурной специфичности полимеров с системой сопряжения при активировании ингибиторов термоокисления недавно опубликованы Берлинным и Бассом [14, 15].

Принимая гипотезу специфичности, мы обязаны рассуждать следующим образом. Полихинолины, образующиеся при различных температурах, отличаются тонкими особенностями строения и, возможно, надмолекулярной структурой (одно из отличий, касающееся соотношения *ortho*- и *para*-замещенных фенильных ядер в макромолекулах, как указывалось выше, нам удалось установить, однако приписывать наблюдаемый эффект именно этому фактору пока нет оснований). Введенная затравка сохраняет каталитическую активность только в том случае, если она «достраивается», структурно идентичным ей полимером, т. е. полимером, образующимся при той же температуре, при которой ранее была получена затравка. В противном случае она инактивируется. Требование «достройки» идентичным продуктом может быть связано с необходимостью определенного структурного соответствия для образования комплексов с переносом заряда на поверхности «зарастающей» затравки, в результате которого регенерируются поверхностные парамагнитные центры, необходимые для осуществления автокатализа. С этих позиций низкая активность затравок полипиридина при полимеризации комплекса хинолина с $ZnCl_2$ легко объясняется отсутствием структурного соответствия затравки и образующегося продукта.

Второе объяснение, несомненно, привлекательнее первого. Однако окончательный выбор может быть сделан только в результате дополнительных детальных исследований.

В заключение авторы выражают признательность М. Г. Кузьмину за полезное обсуждение.

Выводы

- Показано, что зависимость каталитической активности затравок полихинолинов от температуры их получения носит экстремальный характер.

2. Максимальной каталитической активностью обладает затравка полихинолина, температура приготовления которого совпадает с температурой теста. Это приводит к образованию первого из двух наблюдаемых максимумов каталитической активности. Второй максимум каталитической активности соответствует затравке полихинолина, температура получения которого существенно отличается от температуры опыта.

3. Исследованы некоторые свойства затравок полихинолинов, полученных в интервале температур 250—400°.

4. Высказаны соображения о возможном механизме автокатализического действия полихинолина.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиеva АН СССР

Поступила в редакцию
2 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Топчиеv, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 391.
2. Д. А. Топчиеv, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1814, 1964.
3. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиеv, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
4. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C4, 1009, 1964.
5. В. П. Ковалева, Е. А. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1676, 1964.
6. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиеv, Высокомолек. соед., 6, 1852, 1964.
7. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 40.
8. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
9. А. В. Топчиеv, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
10. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1689.
11. А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 6, 1838, 1964.
12. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, М. Г. Черкашин, Кинетика и катализ, 4, 431, 1963.
13. F. Dawans, J. Gallard, P. Teyssie, R. Trauplard, J. Polymer Sci., C4, 1385, 1964.
14. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1652, 1854.
15. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 150, 795.

TO THE PECULIARITIES OF AUTOCATALYSIS AT POLYMERIZATION OF COMPLEX OF QUINOLINE WITH ZINK CHLORIDE

V. A. Kabanov, D. A. Topchiev, V. G. Popov, V. A. Kargin

Summary

It had been earlier shown that polymerization of complex $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ possessed autocatalytic character and considerably increased in presence of «nuclei» of polyquinoline prepared beforehand in similar conditions. It has been studied the dependence of catalytic activity of polyquinoline nuclei on temperature of its preparation. The curve of activity has two maxima. The first corresponds to the maximum catalytic activity of the polymer nuclei obtained at the temperature coinciding with the temperature of the test. The position of the second maximum is not bound with this condition and the temperature of the nuclei preparation is considerably differed from the temperature of the test. It have been determined concentrations of paramagnetic particles, intrinsic viscosities, electroconductivities and their activation energies in polyquinoline nuclei obtained at 250—400°C. The polyquinolines obtained at different temperatures are characterized with fine differences of structure. It is proposed possible mechanism of autocatalysis with polyquinoline. The specificity of autocatalysis is probably derived from structural relation between nuclei and polymer growing on them.