

УДК 66.095.26:678.(6+675)-13

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА ХИНОЛИНА  
С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ И  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

*В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Т. С. Лебедева, В. Г. Попов,  
В. А. Карагин*

В предыдущих сообщениях [1—6] было показано, что использование в качестве мономеров координационных комплексов позволяет не только раздельно полимеризовать, но и сополимеризовать соответствующие лиганды — пиридин и хинолин. Впрочем, как уже отмечалось, последний результат можно было предвидеть, зная закономерности раздельной полимеризации этих веществ. Гораздо существеннее ответить на вопрос: можно ли сополимеризовать лиганды координационных комплексов с широко используемыми мономерами, полимеризация которых легко осуществляется обычными методами?

Эта возможность была продемонстрирована на примере системы  $(C_8H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  — капролактама. Последний выбран в качестве сомономера, во-первых, потому, что температурные интервалы раздельной полимеризации капролактама и комплекса хинолина с хлористым цинком перекрываются и, во-вторых, потому, что возбудителями полимеризации как одного, так и другого мономеров могут служить кислоты (в частности  $HPO_3$ ).

Было найдено, что ИК-спектры продуктов, образующихся при нагревании расплава капролактама и комплекса  $(C_8H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  при температуре  $280^\circ$  в присутствии  $HPO_3$ , содержат полосы поглощения, характерные для обоих гомополимеров.

Рис. 1. УФ-спектры полихинолина (1), поликапролактама (2) и сополимера (3)

В УФ-спектрах полихинолина и продукта совместной полимеризации (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 240 и 270 мкм, которые полностью отсутствуют в УФ-спектре поликапролактама. Полоса 240 мкм была использована для количественного определения содержания хинолиновых звеньев в продукте совместной полимеризации. Калибровочной кривой служила зависимость оптической плотности этой полосы от состава механических смесей полихинолина и капролактама. Проведение фракционированного осаждения водой продукта совместной полимеризации комплекса  $(C_8H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  и капролактама из раствора этого продукта в серной кислоте позволило выделить несколько фракций, содержащих оба компонента и отличающихся по составу. Кроме того, была выделена фракция по составу, а также по значению характеристической вязкости, близкая гомополимеру хинолина.

Рис. 2 демонстрирует влияние состава продукта совместной полимеризации на его температуру плавления. В области небольших содержаний хинолиновых звеньев температура плавления монотонно понижается с ростом мольной доли хинолина. Этот факт также можно рассматривать как доказательство образования сополимера. Однако, когда содержание хинолина в сополимере достигает примерно 70 мол. %, температура плавления резко возрастает до 450—500°. Рентгенограммы сополимеров показывают, что в этом интервале составов происходит их постепенная аморфизация,

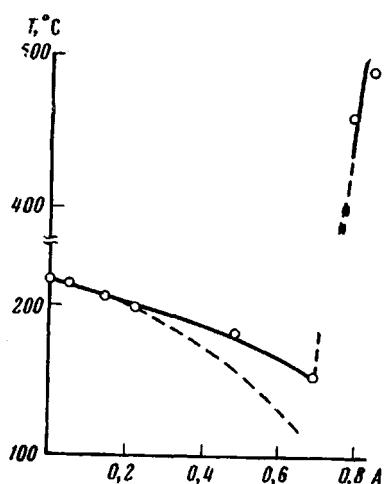


Рис. 2. Зависимость температуры плавления сополимеров от их состава. A — доля хинолина в сополимере

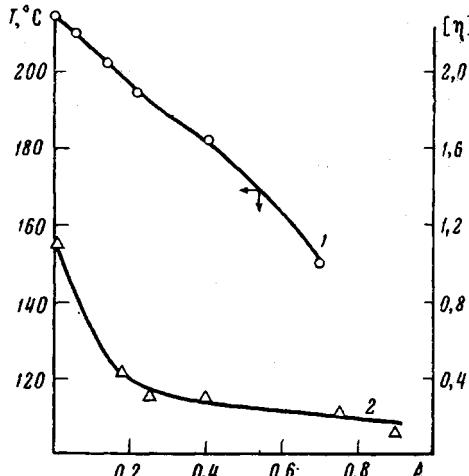


Рис. 3. Зависимость температуры плавления (1) и характеристической вязкости (2) сополимеров от их состава. A — доля хинолина в сополимере

которая выражается в ослаблении рефлексов кристаллического поликарбоната и увеличении интенсивности диффузного гало (чистый полихинолин аморфен). На рис. 3 в большом масштабе приведен участок кривой рис. 2, соответствующий снижению температур плавления продуктов совместной полимеризации. На этом же графике нанесена зависимость характеристической вязкости от состава. Видно, что характеристическая вязкость резко уменьшается уже при малых содержаниях хинолина в сополимере, а затем остается практически неизменной, хотя температура плавления продолжает уменьшаться. Это значит, что снижение температуры плавления нельзя объяснить уменьшением молекулярного веса сополимеров.

Для статистических сополимеров зависимость температуры плавления сополимеров от состава описывается, как известно, формулой Флори:

$$x_A = \exp \left[ -\frac{\Delta H_u}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right], \quad (1)$$

где  $T_m$  — температура плавления кристаллического гомополимера;  $\Delta H_u$  — его теплота плавления;  $x_A$  — доля кристаллизующегося компонента. Критерием подчинения системы уравнению (1) может служить совпадение величин  $x_A$ , вычисленных с помощью этого уравнения по данным о температурах плавления, с величинами  $x_A$ , определенными каким-либо независимым методом.

На рис. 4 изображен начальный участок кривой состава сополимера, соответствующий небольшим содержаниям хинолина в исходной смеси мономеров. Видно, что точки, полученные методом УФ-спектроскопии, и точки, рассчитанные по уравнению (1), удовлетворительно ложатся на

одну и ту же кривую. При расчетах теплота плавления поликапролактама принята равной 4900 кал/моль [7—9].

Полная кривая состава для глубин превращения, не превышающих 10%, представлена на рис. 5 (кривая 1). Обращает внимание ее необычный вид. При малых содержаниях хинолина в исходной смеси сополимер несколько обогащен капролактамом. Однако дальнейшее увеличение содержания хинолина в исходной смеси приводит к резкому обогащению сополимера звеньями хинолина. Это происходит при тех же составах реакционной смеси, что и скачок температуры плавления сополимеров (рис. 5, кривая 2). Гомополимер хинолина в отличие от поликапролактама — неплавкое вещество; в связи с этим скачок температуры плавления сополимеров естественно объяснить появле- нием в них достаточно длинных последовательностей хинолино- вых звеньев, которые взаимо- действуют друг с другом и «це-

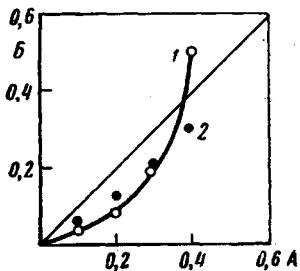


Рис. 4

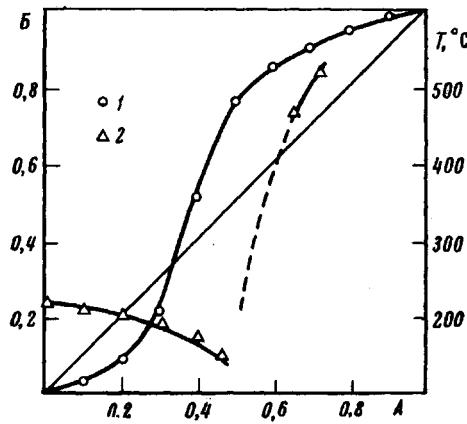


Рис. 5

Рис. 4. Начальный участок кривой зависимости состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Степень конверсии = 0,1. А и Б — содержание хинолина в исходной смеси и сополимере, соответственно (мол. доли):  
1 — состав определен с помощью УФ-спектрального анализа; 2 — по данным о температуре плавления сополимера

Рис. 5. Зависимость состава (1) и температуры плавления (2) сополимеров от состава исходной смеси мономеров.

Степень конверсии = 0,1; состав определен с помощью УФ-спектрального анализа. А и Б — содержание хинолина в исходной смеси и сополимере, соответственно (мол. доли).

ментируют» структуру. Необычный ход кривой состава в рамках классической теории сополимеризации соответствует  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ , что означает тенденцию к одновременной раздельной полимеризации каждого из мономеров. На практике такие случаи встречаются крайне редко. Иногда их удается наблюдать при сополимеризации под влиянием координационно-ионных возбудителей. Однако и здесь можно говорить лишь о формальном выполнении условия  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , так как фактически процессы координационно-ионной сополимеризации не могут быть описаны уравнением Майо-Льюиса, а константы  $r_1$  и  $r_2$  являются параметрами этого уравнения.

В рассматриваемой нами системе при небольших содержаниях хинолина в исходной смеси образуется сополимер, в котором распределение звеньев близко к статистическому (соблюдаются уравнение Флори). Резкое обогащение сополимера звеньями хинолина и длинными полихинолиновыми последовательностями при дальнейшем увеличении содержания этого компонента в реакционной смеси (в связи с этим отметим факт выделения фракции практически идентичной полихинолину), можно объяснить, если учсть автокаталитические явления, наблюдаемые при полимеризации комплекса  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ . Разумно принять, что для проявления автокатализа необходимо образование некоторой достаточно длинной последовательности хинолиновых звеньев (т. е. достаточно длинного участка цепи

сопряжения). Допустим, что автокаталитической активностью обладают все последовательности, длинее  $n$ . Тогда легко вычислить долю хинолиновых звеньев, входящих в последовательности, длинее  $n$  (т. е. способных принимать участие в автокатализе), как функцию состава исходной смеси мономеров. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\Phi_n = \left( \frac{r_2 x_B}{1 - x_B + r_2 x_B} \right)^{n+1} \left( 1 + \frac{n(1 - x_B)}{1 - x_B + r_2 x_B} \right), \quad (2)$$

где  $\Phi_n$  — мгновенное содержание последовательностей хинолиновых звеньев, длинее  $n$ , в сополимере;  $r_2$  — относительная активность хинолина в начальный момент времени;  $x_B$  — доля молекул хинолина в исходной смеси.

На рис. 6 построены графики зависимости  $\Phi_n$  от исходных составов для различных  $n$  ( $r_2$  принята равной 0,8). Видно, что в достаточно узком интервале значений  $x_B$ , начиная с некоторых ее значений, доля каталитически активных хинолиновых звеньев в сополимере, образующемся в первый момент времени, резко возрастает. Накапливаясь в реакционной среде, такой сополимер начинает в свою очередь катализировать присоединение молекул хинолина к растущим цепям и т. д. Иными словами, создаются условия для лавинообразного обогащения продукта сополимеризации хинолином и, следовательно, удлинения хинолиновых последовательностей, которое и наблюдается на опыте.

Предложенное объяснение естественным образом вытекает из установленного выше факта автокатализа. Подтверждением этому служат опыты по введению определенных количеств затравок сополимеров хинолина и капролактама различных составов к мономерному комплексу  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  и полимеризация последнего при той же температуре, при которой были получены сополимеры. Каждая сополимерная затравка независимо от ее состава содержала хинолиновый компонент в количестве 0,1 г. Результаты приведены на рис. 6. Как видно, автокаталитический эффект обнаруживается, начиная с содержания хинолина в исходной смеси мономерной смеси (при получении затравок сополимеров) 0,3 мол. доли. Сопоставляя эти результаты с рассчитанными мгновенными содержаниями последовательностей хинолиновых звеньев различной длины в сополимерах разного состава, можно полагать, что для проявления автокаталитического действия в процессе полимеризации хинолиновая последовательность должна содержать в среднем не меньше 3 звеньев.

Интересно отметить, что, используя в качестве сомономера капролактама хлоргидрат хинолина, также удается получить сополимеры, практи-

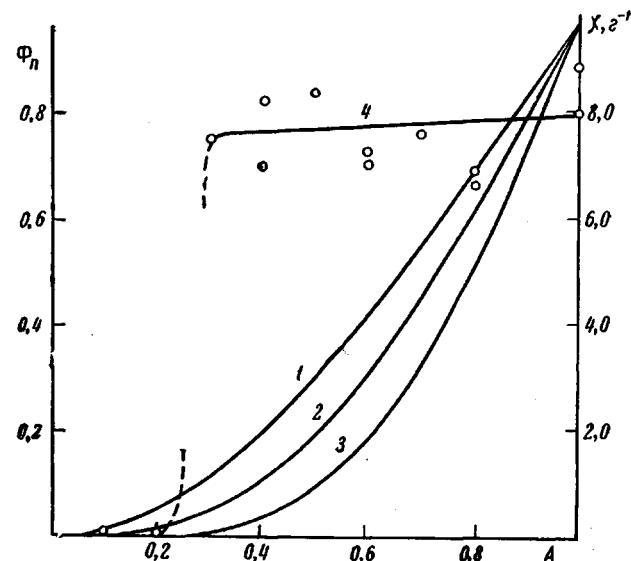


Рис. 6. Зависимость мгновенного содержания последовательностей хинолиновых звеньев, длинее  $n$ , в сополимере ( $\Phi_n$ ) и каталитической активности ( $\chi$ ) затравок сополимеров хинолина и капролактама (4) при полимеризации хинолина в комплексе  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$  от содержания хинолина в исходной смеси мономеров ( $A$ ).

1 —  $n > 1$ , 2 —  $n > 2$ , 3 —  $n > 3$

чески идентичные продуктам, образующимся в системе капролактам —  $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$ . В этом случае реакция происходит при существенно более низкой температуре ( $200^\circ$ ) в отсутствие специально добавленного возбудителя. Кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси имеет вид, схожий с кривой состава, приведенной на рис. 5 (кривая 1), т. е. отмеченные выше особенности реакции, наблюдавшиеся при сополимеризации комплекса хинолина с хлористым цинком и  $\epsilon$ -капролактама, по-видимому, проявляются и в случае сополимеризации хлоргидрата хинолина и капролактама.

Данные, полученные в работе, по существу, означают, что в исследованных нами системах реализуется случай химического отбора одного из компонентов реакционной смеси образующимися макромолекулами.

### Выводы

1. Осуществлена сополимеризация капролактама и хинолина в комплексе с хлористым цинком в присутствии протонсодержащего возбудителя при  $280^\circ$ , и с помощью УФ-спектрального анализа определен состав сополимерных продуктов.

2. Изучены некоторые свойства образующихся сополимеров.

3. Показано, что необычный вид кривой состава связан с автокаталитическим действием хинолиновых последовательностей, образующихся в реакции.

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

Поступила в редакцию  
3 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
2. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 391.
3. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1814, 1964.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1760, 1966.
5. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., 6, 1852, 1964.
6. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, М. В. Шишкина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1767, 1966.
7. R. Marks, C. W. Smith, A. E. Warthington, M. Dole, J. Phys. Chem., 59, 1015, 1955.
8. M. Dole, B. Wunderlich, Makromolek. Chem., 34, 59, 1959.
9. S. Wilholt, M. Dole, J. Phys. Chem., 57, 14, 1953.

### COPOLYMERIZATION OF COMPLEX OF QUINOLINE AND ZINK CHLORIDE WITH $\epsilon$ -CAPROLACTAME

V. A. Kabanov, D. A. Topchiev, T. S. Lebedeva, V. G. Popov,  
V. A. Kargin

### Summary

Copolymerization of quinoline complexed with  $ZnCl_2$  with caprolactame has been achieved in presence of proton initiators at  $280^\circ C$ . Copolymers composition is determined by means of UV-spectroscopy. Curve of copolymer composition in dependence on monomeric mixture composition formally corresponds to  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$  thus to tendency for homopolymerization. Determination of copolymers composition on their melting temperatures well coincides with the results of the determination by means of UV-spectroscopy. Unusual composition curve has been shown to be related to autocatalysis by segments of quinoline units in course of copolymerization. For autocatalysis the average number of quinoline units in succession is not less than three.