

# 芳杂环二腈及其聚合物

## IX. 4,4'-联苯二甲腈聚合动力学\*

何晓华 黄志镗

(中国科学院化学研究所,北京)

### 摘 要

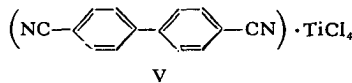
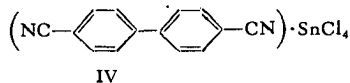
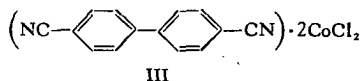
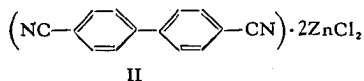
本文研究了4,4'-联苯二甲腈在4,4'-联苯二甲腈氯化锌配合物催化下的聚合反应动力学,氰基浓度通过以铁氰化钾为内标的石蜡糊法的红外光谱定量分析法测定。结果表明:该聚合反应是二级反应,聚合反应速度和氰基浓度及配合物浓度各成一次方比例。聚合反应表现活化能为12.4千卡/克分子。此外,也研究了不同的4,4'-联苯二甲腈金属氯化物配合物为催化剂对4,4'-联苯二甲腈聚合反应速度的影响,并对聚合反应机理进行了讨论。

芳香族二腈在氯磺酸<sup>[1]</sup>或路易斯酸<sup>[2]</sup>存在下可以聚合成主链含有芳环和对称三嗪环结构的交链高分子。它是不溶不熔的,这对研究芳香族二腈的聚合机理,反应动力学及聚合物结构都带来很大的困难。Marvel<sup>[3]</sup>利用氰基三聚环化起交链作用的特点,使端基含氰基的低分子量的芳香醚酮腈交联成高分子,用相对强度法的红外光谱定量分析法测定未交链氰基的含量,但这种方法误差太大。我们采用铁氰化钾为内标的石蜡糊法,用红外光谱定量分析法可以较准确地测定聚合物中残留氰基的含量。用这一方法,我们研究了4,4'-联苯二甲腈(I)的氯化锌配合物催化I聚合反应动力学以及其它I的氯化物配合物对聚合反应速度的影响,并探讨路易斯酸催化下I的聚合反应的机理。

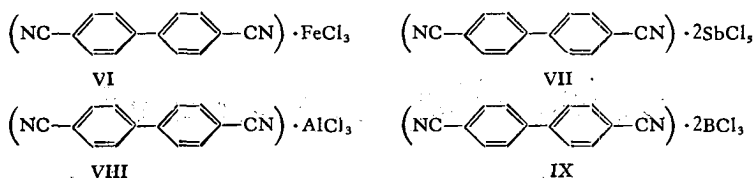
### 实 验 部 分

I由4,4'-联苯二胺经偶氮化,在氯化镍催化下和氰化钾作用制得,升华法提纯,熔点232—234℃。

I的氯化锌及其它氯化物的配合物II—IX由I与氯化锌及其它相应的氯化物制得<sup>[4]</sup>。它们的熔点列于表1。



\* 1983年8月23日收到



将 I 和一定量的 I 的氯化物配合物(克分子比为 1:0.02) 共混装入玻璃管中置于装有五氧化二磷的干燥器中一星期以除去体系中微量的水份。将玻璃管于抽真空下封闭, 置于一定温度的加热炉中(控温精度为  $250-300 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ) 反应一定时间取出, 测定其残留氰基浓度, 反应容器的温度效应等均已校正。

聚合物中残留氰基浓度的测定是以铁氰化钾为内标物质制成石蜡糊, 用岛津 IR-430 型红外光谱仪记录铁氰化钾及聚合物中氰基吸收峰(分别为  $2120\text{cm}^{-1}$  和  $2228\text{cm}^{-1}$ ), 用基线法计算谱带的吸光度, 通过工作曲线以计算残留氰基含量, 工作曲线是测定不同配比的 I 和铁氰化钾( $M_{\text{CN}}/M_{\text{K}}$ ) 的氰基吸收峰吸光度比值 ( $A_{\text{CN}}/A_{\text{K}}$ ) 绘制而成。见图 1。

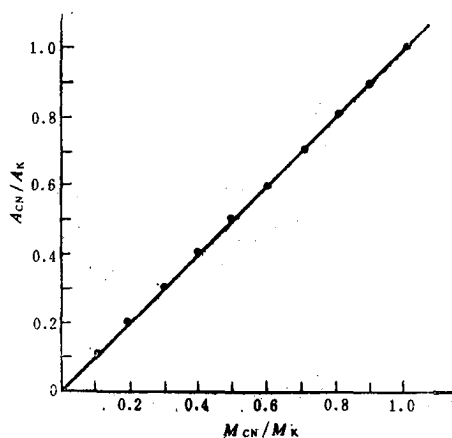


图1 工作曲线

以 II 为催化剂的 I 的聚合反应动力学  
固定催化剂的浓度, 使 I 与 II 的克分子比为 1:0.02, 在 260、270、280、290、300 $^\circ\text{C}$  五个温度下测定聚合反应过程中的转化率, 结果如图 2 所示。将它以  $\ln \frac{[\text{CN}]_0}{[\text{CN}]}$  与反应时间作图, 可得一组通过原点的直线, 如图 3 所示。这说明反应速度与氰基浓度成一次方的关系。

## 结果和讨论

### 以 II 为催化剂的 I 的聚合反应动力学

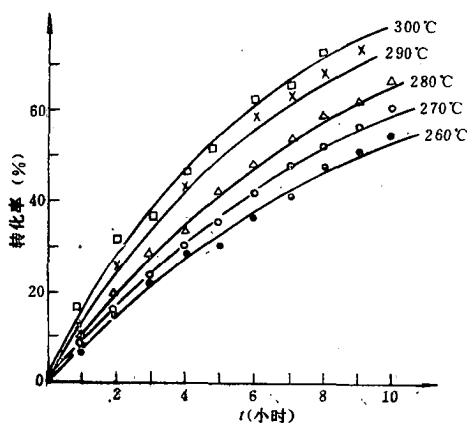


图2 聚合反应转化率和反应时间  $t$  的关系  
单体: 催化剂 = 1:0.02 克分子比

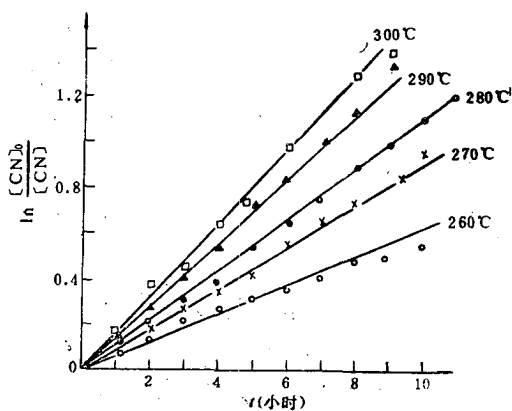


图3  $\ln \frac{[\text{CN}]_0}{[\text{CN}]}$  和反应时间  $t$  的关系  
单体: 催化剂 = 1:0.02 克分子比

不同浓度的 II 催化 I 聚合的反应速度与反应时间的关系见图 4。由此可见增大配合物浓度对加速反应速度是很显著的。

我们还发现,虽然聚合反应速度与配合物浓度的关系很大,但在整个反应过程中,与氰基吸收峰 ( $2228\text{cm}^{-1}$ ) 相毗邻,但又完全能分开的配合物氰基吸收峰 ( $2275\text{cm}^{-1}$ ) 峰高度保持不变,亦即其浓度保持不变,这说明 II 在反应中仅是起催化作用。此外,以不同配合物浓度在同一温度 ( $290^\circ\text{C}$ ) 反应相同时间 (5 小时),测得反应的转化率,以  $\ln \frac{[\text{CN}]_0}{[\text{CN}]}$  与配合物的浓度作图得到通过原点的直线,结果见图 5,这说明反应速度与配合物浓度也是成一次方的关系。

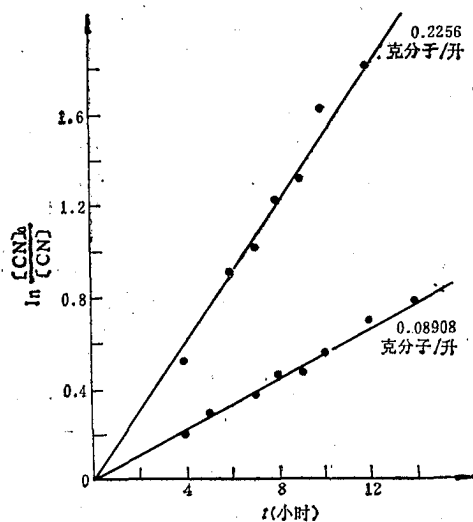


图 4 不同配合物浓度下  $\ln \frac{[\text{CN}]_0}{[\text{CN}]}$  和反应时间  $t$  的关系

反应温度  $260^\circ\text{C}$

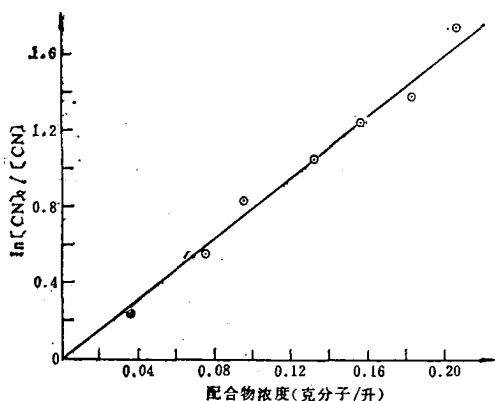


图 5 配合物浓度和  $\ln \frac{[\text{CN}]_0}{[\text{CN}]}$  的关系

反应时间 5 小时, 反应温度  $290^\circ\text{C}$

因此,以 II 催化 I 的聚合反应动力学可以下式表示:

$$\text{聚合反应速度} = k[\text{配合物}] \cdot [\text{CN}] = k'[\text{CN}]$$

其中  $k' = k[\text{配合物}]$ 。将上述不同的配合物浓度下求得的  $k'$  除以配合物浓度可得常数,亦使此式得到证实。

将前述在  $260, 270, 280, 290$  及  $300^\circ\text{C}$  所测得的在反应过程中氰基浓度的变化,按上式可求得反应速度常数分别为  $0.808, 1.058, 1.249, 1.632, 1.808$  升·克分子 $^{-1}$ ·小时 $^{-1}$ 。将  $\ln k$  与绝对温度倒数作图,结果见图 6。按 Arrhenius 公式可得此聚合反应的表现活化能为  $12.4$  千卡/克分子,频率因子为  $6.2 \times 10^4$  升·克分子 $^{-1}$ ·小时 $^{-1}$ 。这说明此反应的活化能虽然较低,但反应条件较为苛刻的原因是频率因子数值较低之故,这是由于 I 是一个刚性分子,导致反应基团有效碰撞率较低。

#### 不同的 I 的氯化物配合物对 I 聚合反应速度的影响

我们以八种 I 的氯化物配合物催化 I 聚合,其结果见图 7,它们在  $280^\circ\text{C}$  的反应速度常数分别为: V 为  $1.42$ ; II 为  $1.25$ ; VI 为  $0.785$ ; III 为  $0.706$ ; IV 为  $0.418$ ; VIII 为  $0.396$ ;

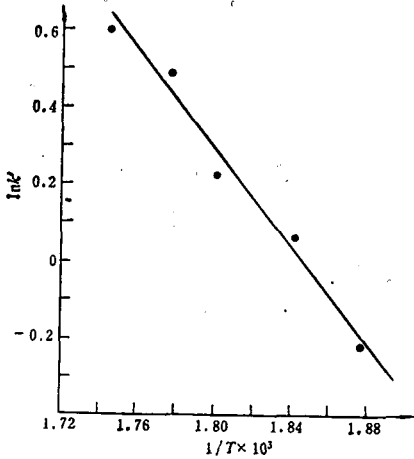


图 6  $\ln k$  和  $1/T$  的关系

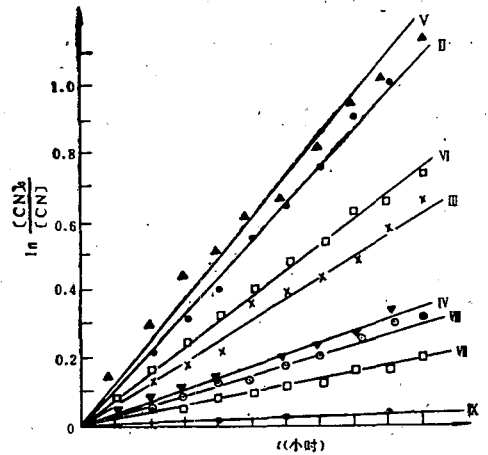


图 7 八种联苯二甲腈氯化物配合物催化联苯二甲腈聚合反应. 反应温度 280°C 单体: 催化剂 = 1:0.02 克分子比 (配合物 II, III, VII, IX) 1:0.04 克分子比 (配合物 IV V VI VIII)

VII 为 0.169; IX 为 0.0247 (升·克分子<sup>-1</sup>·小时<sup>-1</sup>). 从图 7 可以看到各种 I 的氯化物配合物对于 I 的聚合反应具有不同程度的催化能力, 其中 TiCl<sub>4</sub> 及 ZnCl<sub>2</sub> 与 I 配合物有较强的催化能力. 催化能力最弱的是 BCl<sub>3</sub> 的配合物, 它催化 I 聚合 10 小时, 只相当于 TiCl<sub>4</sub> 配合物催化数分钟的效果. 造成这些配合物催化能力有如此程度的差别主要是由于氰基的氮原子与氯化物中的金属离子的配位能力强弱所致. 我们将这八种 I 的氯化物配合物进行 X-射线光电子能谱的研究, 结果见表 1. 表 1 中所列的八种配合物分子中, N<sub>1s</sub> 结合能都比 I 的 N<sub>1s</sub> 结合能为高, 而且从表 1 及图 7 可以看出: 一般情况, N<sub>1s</sub> 结合能位移大的配合物, 有较大的催化能力, 结合能位移最低的 IX 催化能力最低.

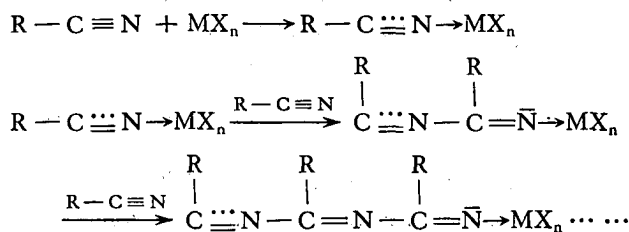
**芳香族二腈在 Lewis 酸催化下的聚合反应机理**

根据现有的实验事实, 我们提出芳香族二腈在 Lewis 酸催化下的聚合反应机理为: 首先, Lewis 酸与芳香族二腈生成分子配合物<sup>[4]</sup>. 由于氰基氮原子上的孤电子对和金属离子空轨道配位, 使得配合物的氮原子上的电荷比未配位以前的氮原子要减少一些<sup>[5]</sup>, 由此而诱导氰基上碳原子电荷密度减少. 因而有利另一个氰基氮原子的进攻而进行反应. 而

表 1 八种 I 的氯化物配合物的熔点及 XPS 测试结果

化合物	熔点(°C)	N <sub>1s</sub> (ev)	ΔN <sub>1s</sub> (ev)
II	302—304	400.1	1.6
III	>340	400.0	1.5
IV	136—138	399.8	1.3
V	238—240	399.7	1.2
VI	252—254	399.6	1.1
VII	178—180	399.5	1.0
VIII	309—311	399.2	0.7
IX	227—231	399.0	0.5
I	232—234	398.5	

如此生成仍与路易斯酸配位的中间产物氰基上碳原子的电荷密度仍是较小的, 因此, 使得聚合反应逐步的进行, 可以下式表示:



若假定每步氰基加成的反应速度常数是相等的话, 则其反应速度可以下式表示:

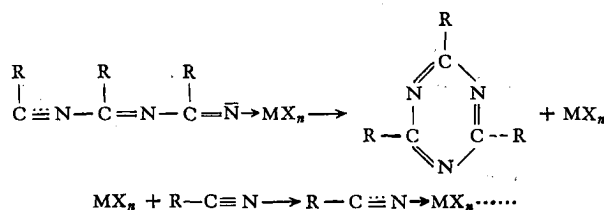
$$\begin{aligned}
 -d[CN]/dt = k[CN] & \left\{ [R-C\equiv N \rightarrow MX_n] \right. \\
 & \left. + \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \begin{array}{c} R \\ | \\ C\equiv N - \left( \begin{array}{c} R \\ | \\ C=N \end{array} \right)_m - C=N \\ | \\ R \end{array} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

由于与 Lewis 酸配位的配合物的总浓度在整个反应过程中是保持不变的, 故此式可简化为

$$-d[CN]/dt = k[\text{配合物}][CN]$$

这与动力学的实验结果完全一致。

由于联苯二甲腈在 Lewis 酸催化下生成的聚合物是不溶不熔的, 我们曾用红外光谱初步判断聚合物中主要含有 1,3,5-三嗪的结构<sup>[2]</sup>。此外, 我们曾采用苯甲腈作为模型化合物在相同的条件下进行反应, 产物几乎是百分之百的 2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪, 这进一步说明了 I 的聚合物是通过氰基三聚环化而生成对称三嗪环交联的体型高分子。这说明上述的逐步聚合反应当进行到有利于环化时即形成 1,3,5-三嗪环。但这并不影响上述反应速度的推导。而上式亦可进一步表示为



### 参 考 文 献

- [1] Anderson, D. R. and Holovka, J.M., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1966, 4, 1689.
- [2] 黄志镗, 欧玉春, 高分子通讯, 1978, (1), 1.
- [3] Haddad, H., Hurlay, S. and Marvel, C.S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1974, 12, 1301.
- [4] 何晓华, 黄志镗, 化学学报, 1984, 42, 576.
- [5] 王殿勋, 何晓华, 黄志镗, 王葆仁, 科学通报, 1984, 11, 671.

# THE AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES IX AND THEIR POLYMERS

## IX. The Polymerization Kinetics of 4,4'-biphenyldicarbonitrile

HE Xiaohua and HUANG Zhitang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

The polymerization kinetics of 4,4'-biphenyldicarbonitrile I catalyzed by complex of 4,4'-biphenyldicarbonitrile with  $ZnCl_2$  was studied. The cyano group concentration was measured by infrared spectroscopic analysis using potassium ferricyanide as the internal reference. The results proved: the polymerization of 4,4'-biphenyldicarbonitrile is a second order reaction. The polymerization rate is directly proportional to concentrations of cyano group and complex. The rate constants of polymerization are 0.808; 1.058; 1.249; 1.632; 1.808  $l \cdot mol^{-1} \cdot hr^{-1}$  at 260°; 270°; 280°; 290°; 300°C respectively. The activation energy of the polymerization is 12.4  $kcal \cdot mol^{-1}$ .

The polymerization rates of 4,4'-biphenyldicarbonitrile catalyzed by following eight complexes of 4,4'-biphenyldicarbonitrile with chloride at 280°C were measured. The rate constants are: I ·  $TiCl_4$  1.42; I ·  $2ZnCl_2$  1.25; I ·  $FeCl_3$  0.785; I ·  $2CoCl_2$  0.706; I ·  $SnCl_4$  0.418; I ·  $AlCl_3$  0.396; I ·  $2SbCl_5$  0.169; I ·  $2BCl_3$  0.0247  $l \cdot mol^{-1} \cdot hr^{-1}$ . The  $N_{1s}$  binding energy shifts, measured by XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy), are as follow: I ·  $2ZnCl_2$  1.6; I ·  $2CoCl_2$  1.5; I ·  $SnCl_4$  1.3; I ·  $TiCl_4$  1.2; I ·  $FeCl_3$  1.1; I ·  $2SbCl_5$  1.0; I ·  $AlCl_3$  0.7; I ·  $2BCl_3$  0.5 (e. v.). This fact shows that the nitrogen atom in these complexes possesses less electron density than that in the 4,4'-biphenyldicarbonitrile molecule and then it induces the carbon atom of the cyano group of these complexes to be more positive. This is favourable for the attack of the cyano group by other 4,4'-biphenyldicarbonitrile molecules therefore the rate of the polymerization is accelerated. The polymerization mechanism may be:

