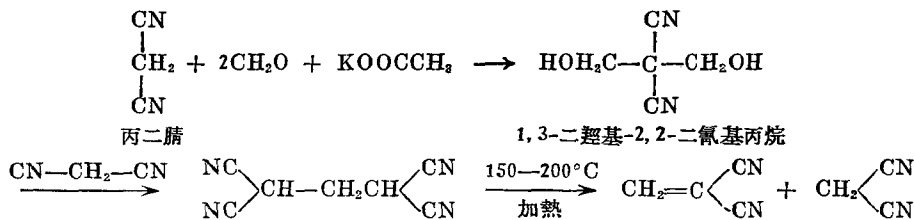


# 偏二氰乙炔的合成及其聚合物的性質

小田 良平

偏二氰乙炔(Vinylidene Cyanide  $\text{CH}_2=\text{C}$   $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$ )是 A. E. Ardis<sup>[1]</sup>等最初合成的偏乙炔系(Vinylidene)的單體,其合成方法大要述之如下:

## (1) 由 1, 1, 3, 3-四氰化丙烷的合成法:



最後所起的加熱分解是可逆反應,如果於反應體系中添加少量的  $\text{P}_2\text{O}_5$  或  $\text{SO}_2$ , 則可以阻止其逆反應的進行,必須注意此操作反應中應絕對避免水的進入,因如果有水的存在則偏二氰乙炔很容易聚合. 用上述合成反應 1, 3-二羥基-2, 2-二氰基丙烷(dimethylol malonyl dinitriie)的收率為 28%. 從四氰化丙烷(tetracyanopropane)的熱分解所得偏二氰乙炔的收率約為 40%.

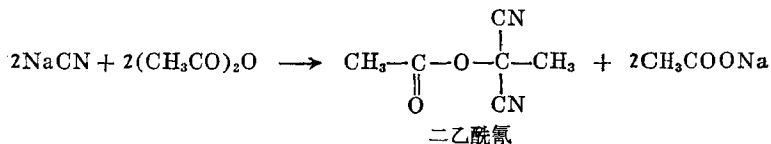
偏二氰乙炔的沸點:

40.0°/5 毫米, 42.5°/6 毫米, 46.8°/8 毫米, 50.5°/10 毫米, 154°/760 毫米,

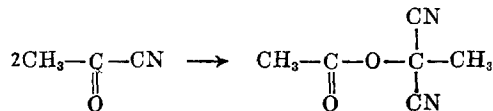
熔點 9.7°C,  $d_4^{25} = 0.992$ ,  $n_D^{25} = 1.4411$

能溶解於苯,硝基甲烷,三氯乙炔而難溶於醇類及碳氫化合物中,  $\text{P}_2\text{O}_5$  是作為防止單體聚合的安定劑,在無噻吩的苯溶液中亦安定.

## (2) 由二乙酰氰[Di-(acetylcyanide)]的合成法:

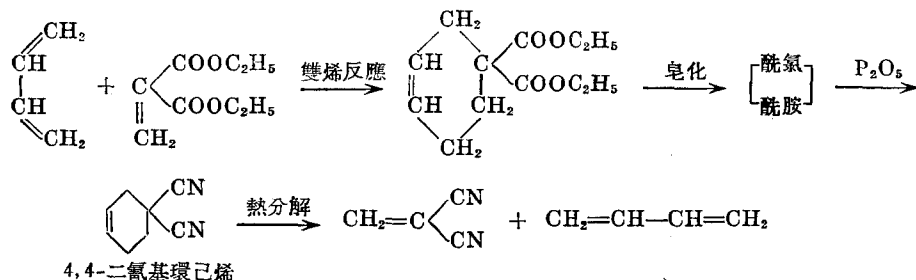


或  $2\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + 2\text{HCN} \rightarrow$  二乙酰氰  
也可用乙酰氰(acetylcyanide)經過鹼性觸媒作用而二分子化製得二乙酰氰

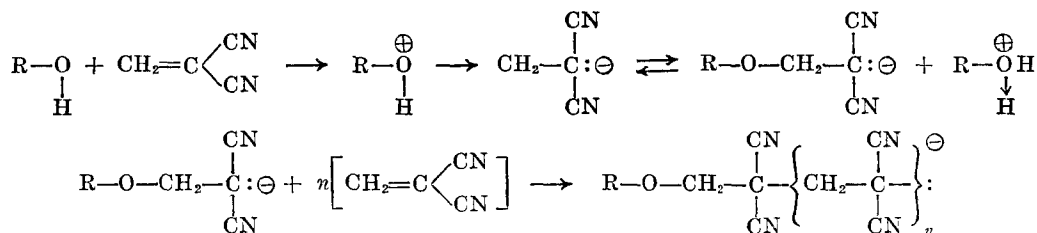


將所得純粹二乙酰氰使其通過 600—650° 的加熱管而被熱分解即得偏二氰乙炔.

## (3) 應用雙烯反應(Diene reaction)的逆反應的合成法<sup>[2]</sup>:

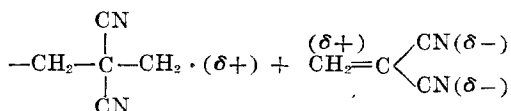


因為最後熱分解係可逆反應，所以 4,4-二氰基環己烯的合成反應可用以鑑別偏二氰乙炔<sup>[1]</sup>，Ardis<sup>[1]</sup>已經在其第一個報告中指出偏二氰乙炔在水，醇，胺，酰胺，酮(不能醇式化的酮類如二苯酮等除外)在低溫時亦容易聚合。例如以此單體 1 克，加入 25 毫升的水中立即發熱聚合而成白色聚合物沉澱。將其過濾，用苯洗滌，乾燥，其收穫量為 1 克。如以乙醇代替水則得同樣的結果。在加熱的情況下亦能聚合，例如將此單體於封管中在 80°C 加熱 24 小時，則可得到堅硬如玻璃狀的聚合物。H. Gilbert 等<sup>[3]</sup>對偏二氰乙炔的聚合及其聚合物已有詳細的研究，上述偏二氰乙炔在水中等情況下均容易聚合，這是由於它有兩個具強電子吸引性的 CN 基進行陰離子聚合，就如硝基乙炔的情形一樣。



因此如欲在水中進行乳液聚合時，則在成為乳液之前即起聚合作用而不能得到目的物，與其他烯類單體的共聚物也已出現，但是偏二氰乙炔有形成單一聚合體的傾向。因此對於已發表的專利所敘述的烯類單體與偏二氰乙炔共聚物，其共聚程度尚屬疑問。

偏二氰乙炔如上所述極易起陰離子聚合。反之如加入過氧化苯甲酰或在紫外綫照射下進行自由基的聚合却非常緩慢而致不能引起聚合，一般認為這可能是分子鏈自由基的末端對於再添偏二氰乙炔單體具有靜電排斥作用，因此強烈地阻止了它的聚合：

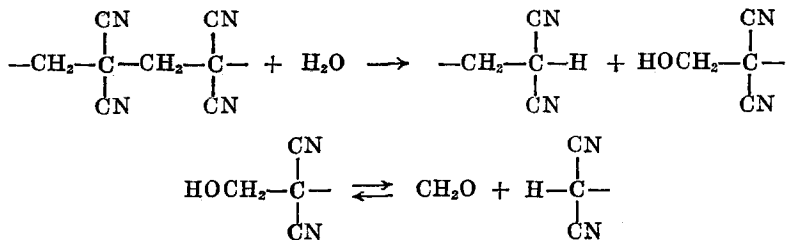


此外也有認為分子鏈自由基的末端由於共振的結果(譯者註：此說有疑問)，所以較穩定使聚合較慢。

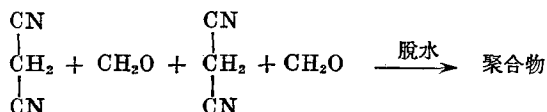
如以甲氧基苯重氮萘硫酚 [CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-S-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>] 的重氮化合物加入則很快聚合，一般認為這不是自由基聚合而寧可視為陰離子聚合。

偏二氰乙炔的聚合物是堅硬無色而難以溶解的高分子，比重為 1.31，如置潮濕空氣中則漸漸從無色變成有色，沒有一定的融點，在 160°C 附近分解為單體。可溶於 N,N-二甲基甲酰胺，四亞甲基砵，四甲基尿素，磷酸三乙酯等，在普通的有機溶劑，例如酮，醇，碳氫化合物中則不溶解。

偏二氰乙炔的聚合物在水中浸漬則徐徐分解而放出甲醛，水中有鹽基存在時則很快分解，其反應歷程如次：



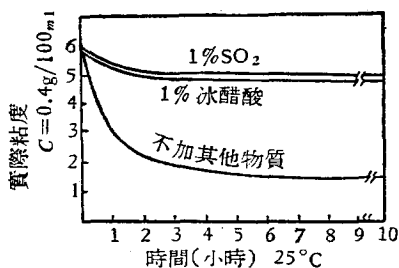
因而可以這樣設想偏二氰乙烯的聚合物係丙二醛(malonyl-di-al)與甲醛的連結(猶如亞甲脲的聚合物)



於是其逆反應放出甲醛是當然之事。

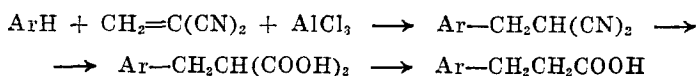
將 0.1 克的聚合物粉末在室溫下分散於 100 毫升蒸餾水中，一小時半後在水中甲醛開始能被檢驗出來，以後甲醛之量會逐漸增加，到 120 小時後能達 20 兆分(百分萬分之一)，再以其聚合物溶於 N, N-二甲基甲酰胺中，將其紡成直徑  $2.7 \times 10^{-4}$  吋的絲，其抗張強度為 77,000 磅/吋<sup>2</sup> 將此種絲浸漬於各種不同的 pH 值水溶液中，其抗張強度逐漸減少如下表：

pH	浸漬時間 (小時)	抗張強度 (p/si)
3.5	64.5	52,000
5.5	64.5	36,000
7.5	65.2	0
10.2	1.25	0
13.5	0.20	0
14.0	0.10	0

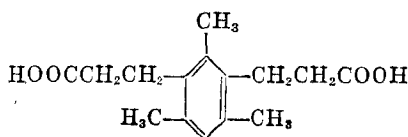


由此可知其在特別濃的鹼性溶液中極易分解，並且此聚合物在 N, N-二甲基甲酰胺溶液中也起分解。此時如加入少量的二氧化硫或冰醋酸會使分解速度減低，其在 N, N-二甲基甲酰胺的粘度的變化與時間的關係如上圖所示。

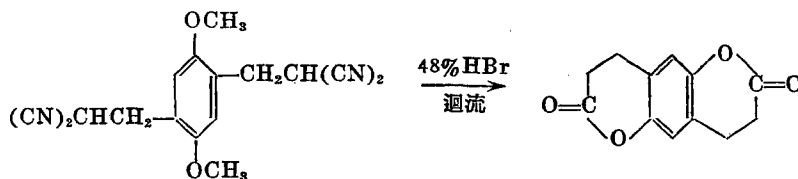
J. C. Westfahl<sup>[4]</sup>曾以偏二氰乙烯與苯或其他芳香族碳氫化合物經 Freidel-Crafts 反應進行縮合的研究。



ArH 代表苯, 甲苯, 二甲苯, 三甲苯, 萘, 苯甲醚, 1, 4-二甲氧基苯等。如用苯則  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$  的收率為 60.8% (熔點 = 86—90.5°)。如用三甲苯則苯的核上可以有二個分子的偏二氰乙烯與之反應而生成



用對二甲氧基苯時亦得到同樣反應，再將生成物用 48% HBr 加水分解則能製得如下的化合物。



S. J. Averill<sup>[5]</sup> 曾發表關於以偏二氰乙烯與環戊二烯、丁二烯、蒽等多種雙烯化合物進行雙烯型反應的研究結果。

以上是關於偏二氰乙烯概略的說明，關於其合成方法，聚合的性質及聚合物的性質，合成高分子化合物的利用等方面的有關資料尚未有所見，如上所述其單體的陰離子聚合是容易的，但是自由基的聚合就困難，與其他烯類單體的共聚反應也較困難。然而在 1953 年，1954 年的美國化學文摘上能見到關於其共聚物的專利資料有相當多的記載。例如在美國專利 2,650, 911 [C. A. 48, 1069 (1954)] 有關於將乙酸丙烯酯，甲酸丙烯酯，己酸丙烯酯，氯丙烯，氰化丙烯等的共聚 [偏二氰乙烯 0.5 + 乙酸丙烯酯 49.0 + 0.15% 過氧化苯甲酰] 用濕式紡絲而製成纖維的資料。美國專利 2,654,724 [C. A. 48, 1070 (1954)] 有關於偏二氰乙烯與甲基烯酮的共聚物的製法及由此再製成纖維的資料。此外美國專利 2,654,728 [C. A. 48, 1070 (1954)] 有關於偏二氰乙烯與二氯二氟乙烯的共聚物並由此製成膜及纖維的記載。美國專利 2,657,197 [C. A. 48, 3722 (1954)] 有關於偏二氰乙烯與丙烯酸，甲基丙烯酸的共聚物的記載。在 1953 年的化學文摘上可以見到相當多的共聚物的專利資料，但是尚未見到實用方面的資料，至於共聚的程度如何以及何等程度的性質的共聚物等疑問之點甚多。

### 參 考 文 獻

- [1] A. E. Ardis: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1305 (1950).
- [2] A. E. Ardis: *ibid.*, **72**, 312 (1950).
- [3] H. Gilbert: *ibid.*, **76**, 1074 (1954).
- [4] J. C. Westfahl: *ibid.*, **76**, 1076 (1954).
- [5] S. J. Averill: *ibid.*, **76**, 1159 (1954).