

共軛高分子的研究 V.

苯腈在三氟化硼-苯甲醚絡合物作用下的聚合*

刘有成 伍宣池 江致勤

(兰州大学化学系)

近年来,对于各类主鏈具有共軛体系的高分子的研究进展十分迅速^[1,2],但是对腈类聚合的研究,只是在最近才引起注意。1961年,Каргин等^[3]着重报导乙腈在二氯化鋅作用下的聚合,指出这是一种新型的絡合物聚合。1962年,岡村等^[4]报导乙腈的輻射聚合。这些作者认为聚腈可能具有綫型結構 $\begin{array}{c} \text{---C=N---} \\ | \\ \text{R} \end{array}$, 因此聚腈是一类新型的共軛高

子。

但是腈类的其他聚合方法以及聚合机理的研究进行尚很少,因而有必要作进一步的探索。本文报导腈类的一种新型聚合体系,即苯腈在三氟化硼-苯甲醚絡合物作用下的高温聚合,并对苯腈三聚化与聚合間的相互关系等問題进行初步探討。

实 驗 部 分

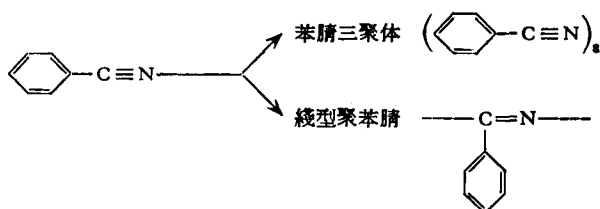
单体苯腈(或由苯甲酰胺經五氧化二磷脱水制备^[5])用无水氯化鈣干燥,經两次減压蒸馏。收集沸点为 100—102°C/43 毫米鎴分, $n_D^{20} = 1.5290$ 。

聚合試驗是在封閉硬質試管中进行。迅速加入三氟化硼-苯甲醚絡合物于单体中,封管时通純化之氮气,将空气排除。聚合时将封管放在銅保护套管中,聚合温度用高温触点調节溫度計自动控制。所得初聚物一般是呈深褐色半流体或固体。产物用二甲基甲酰胺(DMF)溶解,用甲醇沉淀两次。

反应在不同单体与絡合物配料比条件下进行,得到白色苯腈三聚体与深色苯腈聚合物两种产物,混合产物在苯-甲醇混合溶剂中緩慢分离。作者对两种产物的熔点、特性粘度、分子量、电性能进行了測定。結果列在表 1—3 中。

結 果 与 討 論

苯腈具有不飽和的三重鍵 $\text{C}\equiv\text{N}$, 其聚合途径有二种可能性:



* 1964 年 6 月 17 日收到。

我們的實驗結果証實,在三氟化硼-苯甲醚的作用下,苯腈的三聚化与聚合是同时发生的。自表 1 結果可以看出,在无三氟化硼-苯甲醚絡合物存在时,苯腈的热聚合是极其困难的。当絡合物用量較少时,主要产物是三聚体;当絡合物用量較大时,主要产物是聚苯腈。

表 1 苯腈在三氟化硼-苯甲醚絡合物作用下的聚合*

試 驗 編 号	苯腈:絡合物** (体积比,毫升)	产 率 (%)		初 聚 物 外 观
		三 聚 体	聚 苯 腈	
1	1:0	~0	<0.1	棕色溶液
2	1:0.03	2.3	~0	棕色混浊溶液
3	1:0.10	10	0.2	深棕色固体
4	1:0.25	7	7	褐色固体
5	1:0.50	0.4	54	黑色固体
6	1:0.70	~0	56	黑色固体
7	1:1.00	~0	58	黑色固体

* 聚合溫度, $350 \pm 4^\circ\text{C}$; 聚合時間, 7 小时。

** 每毫升三氟化硼-苯甲醚絡合物溶液含三氟化硼約 3.5×10^{-3} 克分子。

我們測定了苯腈聚合物的一些性質。由表 2 中的數據可以看出,随着三氟化硼-苯甲醚用量的增加,苯腈聚合物的顏色加深,其熔点、特性粘度及分子量均有所增加,而溶解性有所降低。有趣的是,由本實驗所制得的苯腈聚合物具有高熔点,其电导率为 10^{-11} 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 数量級,在半导体的电导率范围之内。

表 2 聚苯腈的性質

試驗編号*	溶 解 性		$[\eta]$ 25°, 在 DMF 中	分子 量 $\bar{M}_n$ (冰点降低法)	聚 合 物 顏 色	熔 点 范 围 °C
	苯	DMF				
5	溶	溶	3.0	783	棕褐色粉末	160—170
6	部分溶	溶	4.4	—	褐色粉末	190—220
7a	溶	溶	5.0	1.18×10^5	褐色粉末	320—340
7b	不 溶	溶	15	—	亮黑色粉末	> 350

* 編号同于表 1, 其中 7a 是样品 7 溶于苯的部分, 7b 是不溶于苯而溶于 DMF 的部分。

表 3 列出苯腈三聚体的熔点, 元素分析等数据, 表明其为 2, 4, 6-三苯基均三嗪 (2, 4, 6-triphenyl-s-triazine), 与文献 [6] 报导的相符合。

表 3 苯腈三聚体的性質

样 品 外 观	熔 点, °C	C %		H %		溶 解 性			
		計算值	實驗值	計算值	實驗值	苯	DMF	二氧六环	液 HCl
白色針狀結晶	230—232	81.54	81.68	4.86	4.99	部分溶	溶	溶	不溶

苯腈聚合物的紅外光譜見图 1, 与純苯腈的紅外光譜(見标准紅外光譜卡片 American Petroleum Institute Research Project 44, No. 541) 作对比, 聚合物的紅光光譜中 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的特征吸收峯 (4.50 微米) 消失。譜图上 6.0—6.1 微米处的吸收峯为非环的 $-\text{C}=\text{N}-$ 共軛体系的伸縮振動^[7], 这与田畑等^[8]指出的共軛 $-\text{C}=\text{N}-$ 鍵的吸收峯 (1660 厘米 $^{-1}$ 波

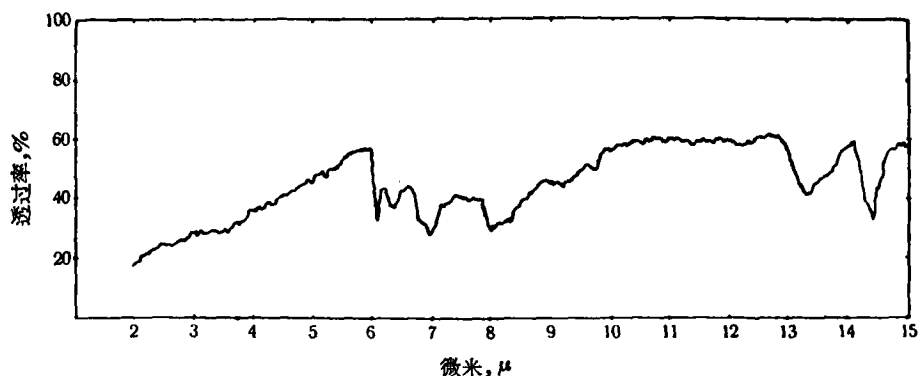


图1 苯腈聚合物(不溶于苯部分)的红外光谱

数)是一致的,但是 6.3—6.4 微米处的吸收峰也可能是 —C=N— 共轭键的吸收峰^[4]。

苯腈聚合物可溶于苯部分的分子量在 800—1200 之間, 不溶于苯而溶于二甲基甲酰胺的部分,其分子量应该更高一些。其可溶性说明所得聚苯腈尚无体型结构出现。

关于这个聚合反应的机理,苯腈三聚体及聚合物的详细结构和性质,在作进一步的研究中。

参 考 文 献

- [1] 大津隆行, 高分子 (日本) **10**, 658 (1961)。
- [2] 刘有成、伍宜池、赵济裕、顾洪生, 科学通报 No. 1, 62 (1964)。
- [3] В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН СССР. **139**, 605 (1961)。
- [4] 岡村誠三、林晃一郎、山本正夫、中村洋子, 工业化学杂志 (日本) **65**, 728 (1962); 中国科学, **13**, 1166 (1964)。
- [5] A. I. Vogel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", Longmans, London, 1948, p. 761.
- [6] A. H. Cook, D. G. Jones, J. Chem. Soc. 278 (1941)。
- [7] A. D. Cross, "An Introduction to practical Infrared Spectroscopy", Butterworths, London, 1960.
- [8] 田畑米穗、祖父江寛、原穆, 工业化学杂志 (日本) **65**, 735 (1962)。

STUDIES ON CONJUGATED POLYMERS V.

THE POLYMERIZATION OF BENZONITRILE WITH BORON TRIFLUORIDE-ANISOLE COMPLEX CATALYST

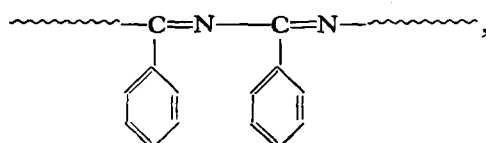
LIU YU-CHENG, WU SHUAN-CHIH AND CHIAN CHIH-CHENG

(*Department of Chemistry, Lanchow University*)

ABSTRACT

In this paper a new type of polymerization of benzonitrile with boron trifluoride-anisole complex catalyst system is reported. It was found that when benzonitrile was heated with boron trifluoride-anisole complex at 350° for 7 hours, trimerization and polymerization of benzonitrile took place simultaneously, producing the cyclic trimer and the polymer of benzonitrile respectively. The influence of the amount of boron trifluoride-anisole complex used relative to benzonitrile upon the trend of trimerization and polymerization has been studied.

The infrared spectrum of the polymer of benzonitrile shows no absorption band characteristic of the $\text{—C}\equiv\text{N}$ group, but absorption bands at 6.0–6.1 μ and 6.3–6.4 μ , which are indicative of acyclic conjugated —C=N— linkage. This shows that the polymer may contain the following chain structure



which is a new type of conjugated polymer.