

共轭高分子的研究*

III. 苯乙炔的热聚合**

刘有成 伍宣池 賴思聰 余玉貞***

(兰州大学化学系)

苯乙炔的热聚合在近年来曾由 Берлин^[1], Шантаровиц^[2], Okamoto^[3] 等进行过研究。在苯乙炔的本身热聚合中,关于聚合物的平均分子量与温度的依赖关系,从现有的文献看来,结果却存在着分歧。Берлин^[1] 报导的为6小时的热聚合,所得的结果是:随着聚合温度的升高,聚苯乙炔的平均分子量也增高。作者认为这是由于聚合温度升高时,聚合物分子链进一步增长的缘故。而 Шантаровиц^[2] 进行了1.5小时的热聚合,所得的结果是:随着聚合温度的升高,聚合物的平均分子量降低。作者认为这是由于聚合物分子链在高温时发生裂解所致。为了澄清在苯乙炔的热聚合中温度对聚合物的分子量的影响,我们进行了和他们所用相同时间的苯乙炔的热聚合的研究;此外,我们还进行了10小时的热聚合,并初步探讨了聚合温度升高时,聚合物的结构改变的情况。

实 驗 部 分

苯乙炔的制备方法同前^[4]。176° 以下的热聚合试验是在封管中进行,温度变化范围不超过 $\pm 2^\circ$; 200° 以上的聚合是在100毫升高压釜中进行,温度变化范围不超过 $\pm 5^\circ$ 。所得聚合物经用甲醇两次沉淀,在真空中干燥至恒重。聚合物的平均分子量是以冰点下降法在苯溶液中测定。聚合物的粘度是用 Ubbelohde 粘度计进行测定。

结 果 及 讨 论

聚合试验的结果列于表1—4中。

表1 苯乙炔的热聚合(1.5小时)

聚合温度 °C	初聚物外观	再沉淀物外观	产 率 %	平均分子量	增 比 粘 度	苯中的溶解度
156	棕红色液体	淡黄色粉末	18	830	0.072	全 溶
176	棕红色液体	淡黄色粉末	31	825	0.070	全 溶
210	棕红色树脂	淡黄色粉末	52	815	0.066	全 溶
300	棕红色树脂	棕色粉末	55	659	0.078	全 溶
400	棕褐色树脂	黑色固体	45	444	0.075	全 溶
500	亮黑色沥青	黑色固体	40	—	—	90% 不溶

* 第一篇,见文献[4]; 第二篇,见文献[6]。

** 1964年4月29日收到。本文曾在兰州大学1963年10月科学讨论会上宣读。

*** 参加部分实验工作的还有李友初。

表 2 苯乙炔的热聚合 (6 小时)

聚合温度 ℃	初聚物外观	再沉淀物外观	产 率 %	平均分子量	增 比 粘 度	苯中的溶解度
150	棕红色液体	淡黄色粉末	46	933	0.075	全 溶
200	棕红色树脂	黄色粉末	55	774	0.069	全 溶
300	棕红色树脂	棕色粉末	59	681	0.081	全 溶
400	棕褐色树脂	黑色粉末	65	456	0.077	全 溶
500	亮黑色沥青	黑色粉末	47	—	—	95% 不溶

表 3 苯乙炔的热聚合 (10 小时)

聚合温度 ℃	初聚物外观	再沉淀物外观	产 率 %	平均分子量	增 比 粘 度	苯中的溶解度
100	橙黄色液体	淡黄色粉末	微量	—	—	全 溶
130	红棕色液体	黄色粉末	23	624	—	全 溶
156	红棕色液体	黄色粉末	39	831	0.07	全 溶
200	棕红树脂	黄色粉末	79	809	0.063	全 溶
300	棕红树脂	棕色粉末	64	626	0.074	全 溶
400	棕褐色沥青	黑色固体	59	513	0.070	10% 不溶
500	亮黑色沥青	黑色固体	50	—	—	全部不溶

表 4 聚苯乙炔的碳氢分析数据*

聚合温度 ℃	碳 氢 分 析		苯 中 的 溶 解 度
	C %	H %	
156	94.48	6.19	全 溶
	94.41	6.18	
200	94.09	5.96	全 溶
300	93.58	5.76	全 溶
400	93.67	5.51	全 溶
400	95.38	4.64	不 溶
500	96.10	3.96	不 溶

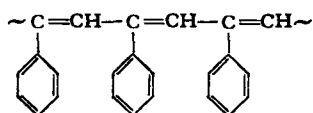
* 聚合时间, 10 小时

1. 由表 1—3 可以看出, 不论是在 1.5, 6 或 10 小时的热聚合, 从 150° 到 400°, 随着聚合温度的升高, 聚苯乙炔的可溶部分的平均分子量都是降低, 这在 300° 以上尤为明显。这个结果与 Шантаровиц^[2] 报导的相一致。因此可以认为, 当聚合温度升高时, 聚合物分子发生部分的裂解现象, 导致平均分子量的降低。

裂解现象在进行封管试验时也观察到。利用封管进行聚合时, 当温度超过 200° 以上时, 常发生爆炸现象。这可能是由于裂解后产生的小分子具有较大的蒸气压所致。

从表 1—3 也可看出, 聚合物的平均分子量与聚合时间的长短没有明显的依赖关系。

2. 对所得的聚合物进行了红外光谱的测定。从红外光谱图(图 1)看来, 在 200° 以前热聚合所得的聚合物的光谱与 Okamoto 等^[3] 报导的聚苯乙炔的红外光谱相类似, 该作者提出如下的链型结构:



但是值得注意的是,随着聚合温度的升高,紅外光譜中的吸收峯逐漸減小,背景的吸收逐漸增高。在 400° 所得聚合物的光譜(图 2)中,有的吸收峯已經是很小。在 500° 所得的不溶于苯的聚合物的光譜(图 3)出現了所謂的“背景效应”^[5],即是不显示明显的吸收峯,而成为連續吸收。这与 Московский 等^[5]报导的苯乙炔与对二乙炔基苯共聚时所得的

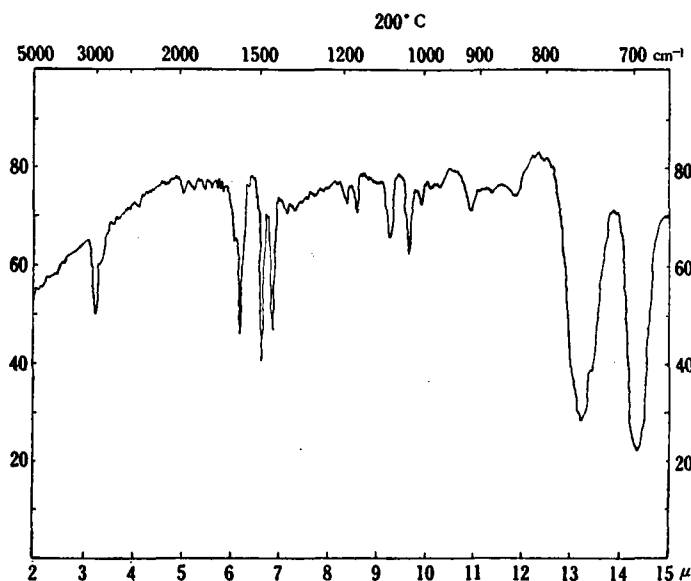


图 1 聚苯乙炔 (200° 热聚) 的紅外光譜

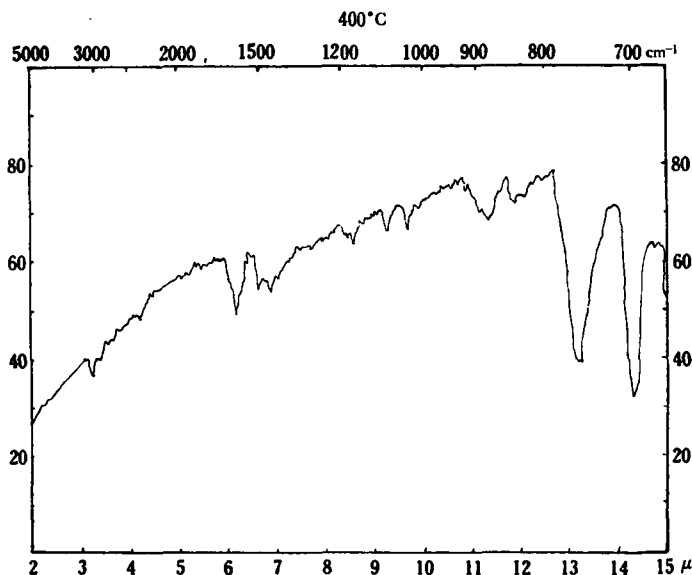


图 2 聚苯乙炔 (400° 热聚) 的紅外光譜

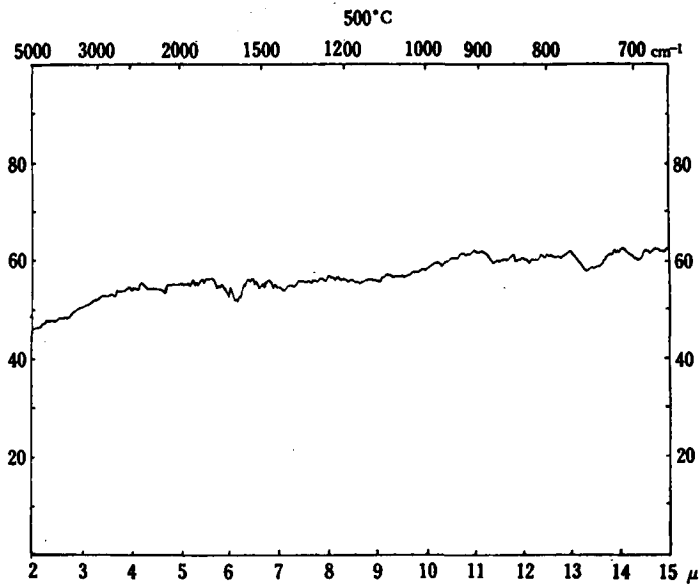


图3 聚苯乙炔(500°热聚)的红外光谱

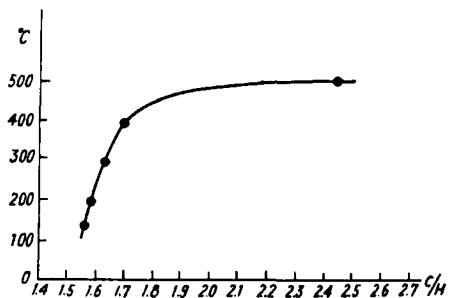
聚合物的红外光谱相似, 该作者认为这是由于聚合物具有共轭体系的三维网状结构的缘故。如果仅是存在共轭体系或三维网状的结构, 都不会出现这种“背景效应”。如作者^[6]利用三氟化硼作催化剂所得的不溶于苯的聚苯乙炔, 它的红外光谱并不出现这种“背景效应”。由于从 200° 到 500° 聚合所得的聚苯乙炔的红外光谱发生这种显著的区别, 因此可以认为, 当聚合温度升高时, 聚合物的结构发生了变化。

3. 从表 4 所列聚合物的碳氢分析数据看来, 当聚合温度升高时, 所得聚合物中碳的含量增加, 氢的含量减少, 其变化如图 4 所示。这种现象可能是由于聚合物分子发生裂解、环化、脱氢、芳构化所致。这样就增加了体系的共轭特征, 并趋向三维共轭网状的结构。

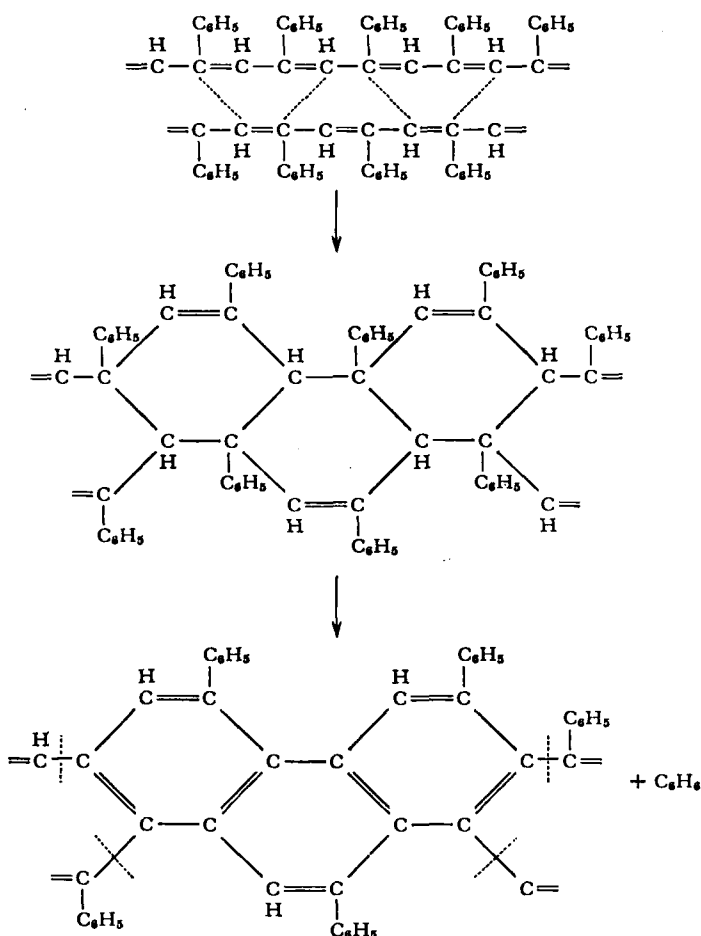
4. 从表 1—3 中增比粘度数据看来, 不论聚合时间为 1.5, 6 或 10 小时, 所得聚合物的增比粘度在 300° 左右都发生了突变。此外, 在 300° 以上聚合所得的聚合物在溶液中出现很显著的荧光现象。这也表明聚合物的分子结构发生较显著的变化, 有可能是由链状的结构逐渐变成稠环的结构。

5. 从 300°, 400°(溶于苯部分)及 500°(不溶于苯部分)聚合所得聚合物的 X 射线衍射图看来, 在 300° 和 400° 所得的聚合物并不显示有序的晶态结构, 但是在 500° 所得的聚合物则显示有序的晶态结构。

6. 根据以上几点, 均可看出当聚合温度升高时, 聚合物的结构发生了改变。除了聚合物链可能发生分子内的环化、脱氢、芳构化之外, 也可能是在分子间发生环化、脱氢、芳

图4 聚苯乙炔的 C, H 含量比随聚合温度的变化
(400° 聚合物系可溶于苯的部分)

构化等。Jacobs 与 Tuttle^[7] 研究过苯氧基乙炔的聚合, 提出聚合物在加热时发生 Diels-Alder 反应, 随后失去苯酚, 形成稠环体系的机理。Шантаровиц^[2] 报导在苯乙炔的热聚合过程中, 有苯析出。因此我们认为, 聚苯乙炔在温度升高时的结构变化可能包括以下的过程:



然而,在整个热聚合的过程中,聚合物分子结构的变化是较复杂的。在这些过程中伴随着有分子的裂解(如图中虚线所示),同时由裂解所产生的高分子自由基,在一定温度下,又会部分地发生重合过程。因此所得到的聚合物有不同的分子量分布^[2]。

7. 对 300°, 400°(可溶于苯部分), 500°(不溶于苯部分)聚合所得的聚合物(聚合时间均为 10 小时)进行了电子自旋共振的测定。它们均有共振信号发生,其中 g 值 = 2.0026, 与自由电子的 g 值 = 2.0023 接近。从吸收谱线的强度看来,在 500° 所得的聚苯乙炔中自由基浓度为最大,在 400° 所得的聚合物次之,在 300° 所得的聚合物为最小。

志謝: 初步工作由王序昆、楊贊熹二位同志进行。本文报导的紅外光譜承中国科学院兰州化学物理研究所代为测定; 电子自旋共振承中国科学院应用化学研究所郭德良同志代做; 元素分析由本系黃殿羣同志所做, 謹致謝意。

摘 要

研究了苯乙炔在 1.5, 6 和 10 小时的热聚合过程中温度对聚合物分子量的影响。所得结果表明, 在 150—500° 的温度范围内, 随着聚合温度的增高, 聚合物的分子量都是逐渐降低, 表明在高温时聚合物有裂解现象发生。红外光谱显示, 400° 所得聚合物的光谱吸收峰较之 200° 聚合物的为小, 500° 聚合物则出现无明显吸收峰的连续吸收, 并且背景升高(“背景效应”)。聚合物的碳氢含量比同样随着聚合温度的升高而增大。这些结果, 以及 300° 以上聚合物在溶液中显示明显的荧光等, 被认为是表明聚苯乙炔在高温时发生结构改变, 除裂解成小分子外, 可能还有环化、脱氢、芳构化等发生, 从而由链状结构变为稠环结构乃至三维共轭结构。

聚合物的电子自旋共振测试表明, 聚苯乙炔的自由基浓度随下列顺序递增:

300° 聚合物 < 400° 聚合物 < 500° 聚合物。

参 考 文 献

- [1] A. A. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомол. Соед. **1**, 1361 (1959); A. A. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомол. Соед. **1**, 1817 (1959).
- [2] П. С. Шантаровиц, И. А. Шляпникова, Высокомол. Соед. **3**, 363; 1495 (1961).
- [3] Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman, W. Brenner, Chem. & Ind., 2004 (1961).
- [4] 刘有成、伍宜池、赵长义、陈伟、姚安亚、高慧秀, 高分子通讯 **6**, 71 (1964).
- [5] Ю. Ш. Московский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомол. Соед. **3**, 1669 (1961).
- [6] 刘有成、伍宜池、赵济裕、顾洪生, 科学通报 1964 年 1 月号, 62; 中国科学, **13**, 1166 (1964).
- [7] T. L. Jacobs and W. P. Tuttle, Jr., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1313 (1949).

STUDIES ON CONJUGATED POLYMERS

III. THE THERMAL POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE

LIU YU-CHENG, WU SHUAN-CHIH, NAI SI-CONG AND YU YU-ZHENG

(Department of Chemistry, Lanchow University)

ABSTRACT

A study of the effect of temperature on the molecular weight of polyphenylacetylene in the thermal polymerization of phenylacetylene for 1.5, 6 and 10 hours has been undertaken. The results obtained showed, in the temperature range between 150° and 500°, the average molecular weight of the polymer gradually decreased as the temperature increased, indicating that degradation of the polymer occurred at higher temperature. The infrared spectra showed that the absorption bands of the polymer obtained at 400° were smaller than that of the polymer obtained at 200°, while the polymer obtained at 500° showed no noticeable absorption bands but rather a continuous absorption at an enhanced level ("background effect"). The ratio of carbon and hydrogen content of the polymers also increased as the temperature of polymerization was raised. These results, in conjunction with the fact that the polymers obtained above 300° showed a distinct fluorescence in solution, are taken to indicate that polyphenylacetylene underwent structural changes at higher temperature and there was, besides degradation to small fragments, probably also cyclization, dehydrogenation, and aromatization, thus converting the chain structure to condensed ring system and thence to three dimensional conjugated system.

The determination of the electron spin resonance of the polymers showed that the concentration of free radicals in the polyphenylacetylene increased in the following order:

300° polymer < 400° polymer < 500° polymer.