

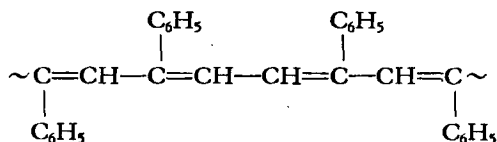
苯乙炔聚合反应的研究*

刘有成 伍宣池 趙長义

陳 偉 姚安亞 高慧秀

(兰州大学化学系)

近年来,經发现某些含共轭双键体系的有机固体具有特殊的电磁性质,因此关于这类物质的合成及其性质的研究,受到了注意^[1]。利用炔烃的聚合来合成含共轭双键的聚合物是值得研究的一条途径,其中以苯乙炔的聚合引起相当多的兴趣。Berlin等^[2]报导用加热及Ziegler催化剂实现苯乙炔的聚合,得到分子量为1100—1500的聚合物,他们根据聚合物的顺磁共振谱及化学稳定性,提出共轭多烯的结构。Шантарович等^[3]研究了苯乙炔热聚产物的分子量分布,得到最高分子量的级分的 $n = 16-17$,最低分子量的级分为1, 3, 5-三苯基苯。这些作者指出聚合物的结构可能为



Kоршак等^[4]报导苯乙炔在自由基引发剂存在时在1—6000大气压下的聚合,所得转化率不高(6—13%),聚合物的平均分子量为600—1070。Champetier与Martynoff^[5]利用Grignard试剂和氯化铁或氯化钛作催化剂也得到苯乙炔的聚合物。上述作者对聚合物的结构均未作详细的研究。最近,Okamoto等^[6]报导苯乙炔在纯氮气下溶液聚合或本体聚合,所得转化率甚高(>75%),聚合物的平均分子量为480—1020。这些作者测定了聚合物的红外光谱,并且将聚合物催化氢化,测定氢化产物的红外光谱,与聚苯乙烯的红外光谱相比较,二者十分类似。他们根据这些结果,以及核磁共振数据和某些化学证据(未列出细节),指出聚合物具有预期的共轭结构, $(-\text{C}=\text{CH}-)_n$ ($n = 5-10$), 并且认为大部分为



反式构型,端基上带有一溶剂分子(溶液聚合)。

作者从研究苯乙炔的聚合反应出发,进行了以自由基引发剂的与用三氯化硼催化剂的苯乙炔的聚合试验,并且测定了聚合物的红外光谱。本文报导这方面的一些结果。

自由基型聚合 作为自由基引发剂,我们试验了苯甲酰过氧化物、偶氮双异丁腈、偶氮氨基苯及N,N-二甲基苯胺和苯甲酰过氧化物系统。当引发剂的用量为单体的0.2克分子%,在60°,以1,4-二氧六环为溶剂,历时48小时,只有用苯甲酰过氧化物及偶氮双异丁腈的试验产生少量聚合物。因此,就苯甲酰过氧化物进行了下列两方面的试验:(1)改变引发剂的用量对聚合的影响,(2)改变温度对聚合的影响。其结果分别列于表1及2中。

* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

表 1 苯甲酰过氧化物不同用量对苯乙炔聚合的影响

实 验 条 件					聚 合 产 物		
单体用量, 克	溶 剂*, 毫升	引发剂, 克分子%	温度, °C	时间, 小时	再沉淀聚合物外观	产率, %	平均分子量
2	1	0.2	60	48	黄色粉末	0.4	~
2	1	1.0	60	48	黄色粉末	1.3	~
2	1	2.0	60	48	土红色粉末	5.0	620
2	1	3.0	60	48	土红色粉末	5.9	658
2	1	4.0	60	48	土红色粉末	9.0	592

* 1, 4-二氧六圆。

表 2 在不同温度下苯乙炔的本身聚合

实 验 条 件				聚 合 产 物		
单体用量, 克	引发剂, 克分子%	温度, °C	时间, 小时	再沉淀聚合物外观	产率, %	平均分子量
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	60	10	淡黄色粉末	5.0	700
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	70	10	淡黄色粉末	5.6	807
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	80	10	黄色粉末	7.2	820
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	100	10	黄色粉末	8.2	1510
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	130	10	黄色粉末	20.2	1382
2	苯甲酰过氧化物 (2.2%)	160	10	黄色粉末	63.0	972

从表 1 可以看出, 当引发剂的用量在 1 克分子% 以下时, 所得产率极低。当引发剂的用量增大时, 产率有所增加, 所得聚合物的平均分子量均在 600 左右。当升高温度时, 聚合速度显著地加快(表 2)。

为了肯定苯甲酰过氧化物对苯乙炔聚合的引发作用, 我们进行了一次比较试验, 在与表 2 所列相同的条件下进行不用引发剂的热聚合, 其结果列于表 3 中。

表 3 在不同温度下苯乙炔的热聚合

实 验 条 件			聚 合 产 物			
单体用量, 克	温度, °C	时间, 小时	再沉淀聚合物外观	产率, %	平均分子量	元素分析 C% H%
2	60	10	—	—	—	—
2	70	10	—	—	—	—
2	80	10	—	—	—	—
2	100	10	淡黄粉末	1.4	1140	—
2	130	10	黄色粉末	42.4	1452	—
2	160	10	黄色粉末	58.5	750	94.32 5.91

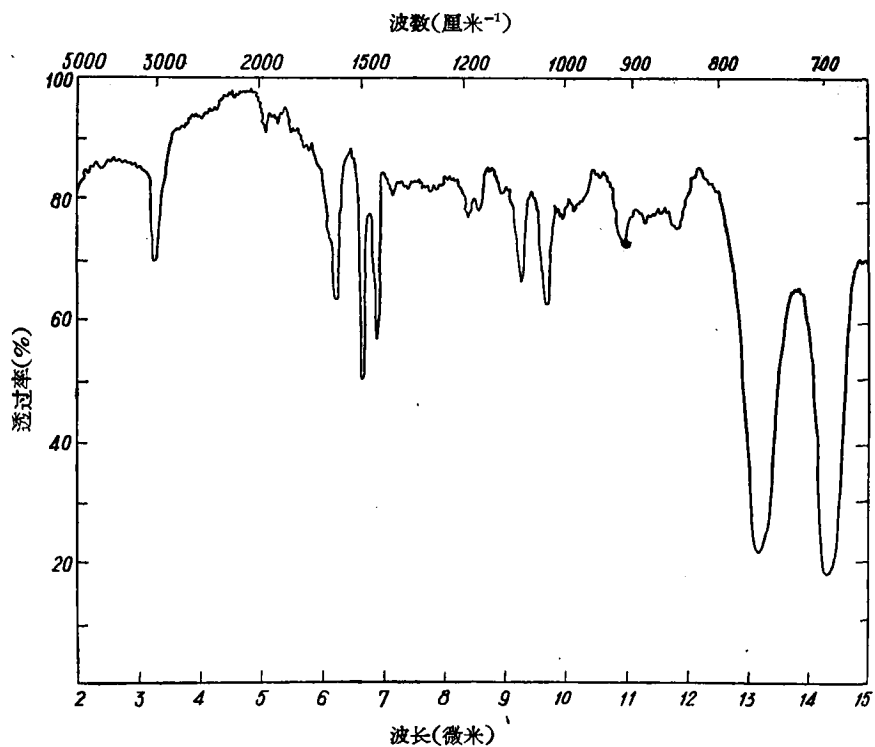


图 1 聚苯乙炔(130° 热聚)的红外光谱

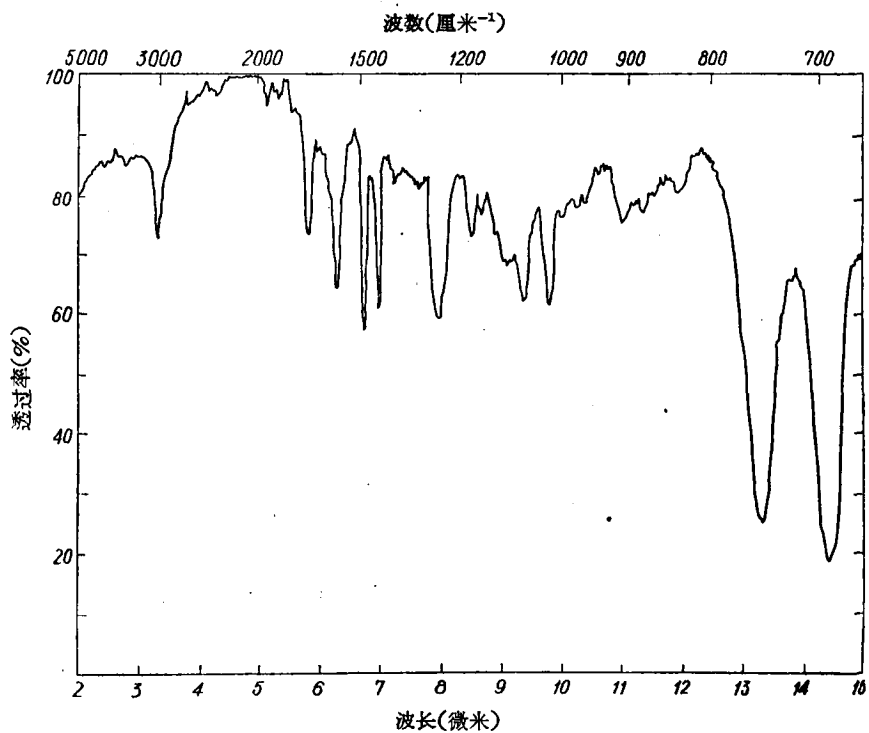


图 2 聚苯乙炔(苯甲酰过氧化物引发聚合, 70°)的红外光谱

从表 2 与表 3 的比較可見,在 100° 以前热聚合极少进行,而引发聚合却明显地发生;在 130° 以后,引发聚合与热聚合的结果渐趋于一致。由此可以认为,苯甲酰过氧化物引发了苯乙炔的聚合。为了进一步证实起见,测定了苯乙炔的引发聚合与热聚合产物的红外光谱,其结果见图 1, 2 及 3。

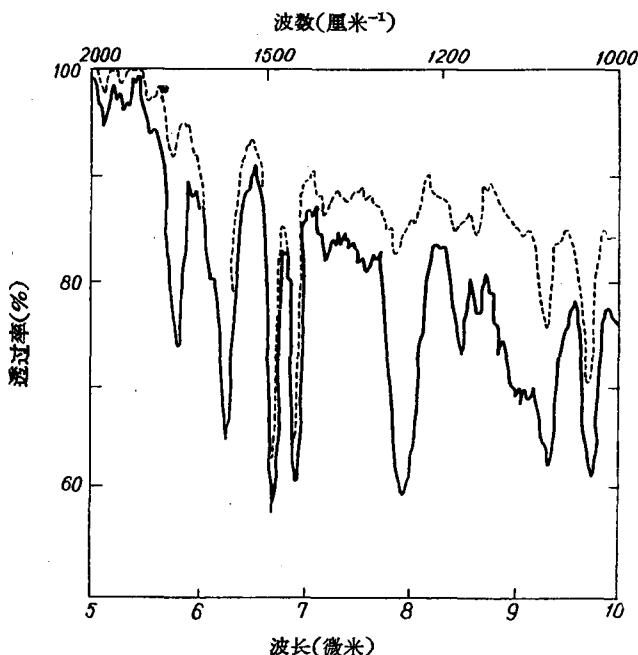


图 3 聚苯乙炔(苯甲酰过氧化物引发聚合, 130° , 160°)的红外光谱
实线 130° 虚线 160°

从图 1 与 2 的比較可以看出,二者除具有若干共同的吸收峰外,图 2 中出现三个新的吸收峰: 1105 , 1260 , 1725 厘米 $^{-1}$, 这与苯甲酸的酯的 C—O 键伸缩振动 (1310 — 1250 , 1150 — 1100 厘米 $^{-1}$)及芳香酸的酯的 C=O 键伸缩振动 (1730 — 1717 厘米 $^{-1}$)^[7] 是相符合的。这表明在引发聚合所得的聚苯乙炔分子中,有苯甲酰氧基(C_6H_5COO-)的端基存在。此外,比較图 3 中的红外光谱,其中在 160° 的聚合样品在 1105 , 1260 , 1725 厘米 $^{-1}$ 三处的吸收峰均大大减弱,这也说明在较高温度在引发剂存在的情况下,苯乙炔的聚合可能实际上是以热聚合方式进行的。

离子型聚合 作者试验了三氯化硼与三溴化硼对苯乙炔的聚合作用,发现这两种催化剂的效果十分显著。利用三氯化硼的聚合试验结果见表 4。

表 4 用三氯化硼催化剂的苯乙炔的聚合试验结果

实验条件				聚合产物			
单体用量,克	溶剂	温度, $^{\circ}C$	时间,分	再沉淀聚合物外观	产率, %	平均分子量	元素分析 C% H%
2	1,4-二氧六圆, 1 毫升	60	7	黄色粉末	60	710	—
2	本体聚合	60	7	黄色粉末	82	1150	94.01 6.10
2	本体聚合	室温	7	黄色粉末	70	2240	—
2	本体聚合	-30	7	黄色粉末	30	2760	—

从上列结果可见,在三氯化硼的催化作用下,苯乙炔的聚合很快地进行,并且在较低温度时,所得聚合物的平均分子量较高。如果进一步降低聚合温度,并控制其他反应条件,或许有可能得到分子量更高的聚合物,这有待于进一步的研究。

所得聚苯乙炔的红外光谱见图 4。与苯乙炔的热聚产物的红外光谱(图 1)相比较,二者十分类似,表明两种聚合物的结构很可能是相同的。

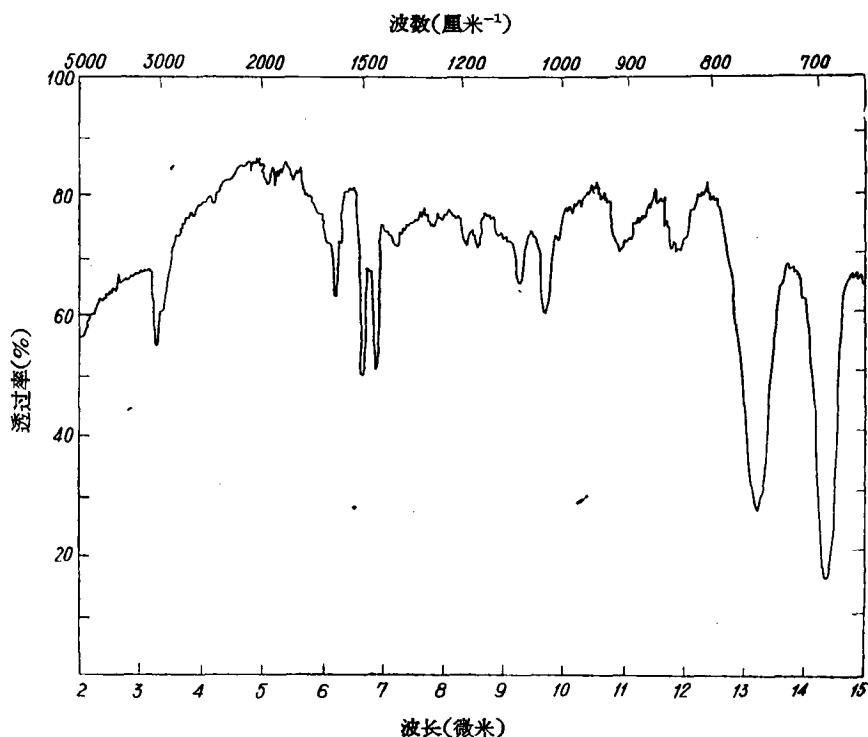


图 4 聚苯乙炔(三氯化硼催化聚合)的红外光谱

将图 1, 2 与 4 中的红外光谱与 Okamoto 等^[6]报导的聚苯乙炔的红外光谱相比较,其中除图 2 所显示的苯甲酰氧基的 C=O 与 C—O 键的特征吸收外,其余均颇类似,唯一不同之处在于 Okamoto 所得的红外光谱在 700 厘米⁻¹左右有一宽的强吸收峰,而在图 1, 2 与 4 中在 770—700 厘米⁻¹区域内有两个明显区分的强吸收峰。Bellamy^[7]认为 770—730 厘米⁻¹与 700 厘米⁻¹±10 厘米⁻¹为单取代苯核之 C—H 面外变形振动的特征吸收。聚苯乙炔分子应该在这个区域内显示吸收,如图中所示。线型聚苯乙烯的红外光谱^[8]也显示在这个区域内有两个吸收峰。文献[6]中的红外光谱所显示的差异的原因还不清楚。然而,从光谱的绝大部分看来,显出十分类似之处,因此有理由认为,在本工作中用几种不同的方法所得到的聚苯乙炔很可能都具有相同的链结构: $(-\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ (在苯甲酰过氧化合物引发聚合物中,带有 C₆H₅COO—端基)。

实 验 部 分

苯乙炔 从 β-溴代苯乙烯制备^[9], 沸点 39—41.5°/13 毫米, n_D^{20} 1.5500—1.5504。

苯甲酰过氧化物 用实验室试剂经过两次重结晶(无水乙醇)精制, 熔点 103° 。 $(C_6H_5COO)_2$ 含量按文献[10]的方法测定为 99.0%。

聚合试验 所有引发聚合和热聚合试验是在直径为 15 毫米的硬质玻璃封管中进行的。将新蒸馏的苯乙炔引入玻璃管, 通入净化氮气数分钟, 然后封管。 80° 以下的聚合试验在恒温水浴中进行, 100° 以上的聚合试验在管式电炉中进行。

聚合物的纯化是将聚合物溶解于苯, 加甲醇沉淀, 将滤出物在真空中干燥至恒重。平均分子量系用冰点降低法在苯溶液中测定。

摘 要

研究了用苯甲酰过氧化物作引发剂的苯乙炔的聚合作用。当引发剂的用量为单体的 1 克分子% 以下时, 在 60° , 聚合作用很少进行, 当引发剂的用量为 2—4 克分子% 时, 聚合作用明显地发生。当温度由 60° 升高到 130° 时, 聚合速度显著地增加。所得聚合物的平均分子量为 600—1500。红外光谱显示聚合物分子中有 C_6H_5COO —端基的存在。在 160° 聚合产物的红外光谱中, $C=O$ 和 $C-O$ 键的特征吸收基本上消失。

苯乙炔的热聚合在 100° 以下很少发生, 在 $100-160^{\circ}$, 聚合速度随温度升高而迅速增加。

三氟化硼不论在室温或较低温度可以引起苯乙炔的急骤聚合, 所得聚苯乙炔的平均分子量在 2000 以上。

测定了几种聚苯乙炔样品的红外光谱, 其中除引发聚合产物显示的苯甲酰氧基的 $C=O$ 与 $C-O$ 键的特征吸收外, 其余均颇类似。与 Okamoto 等^[6] 报导的聚苯乙炔的红外光谱相比较, 只是在 $770-700$ 厘米⁻¹ 区域内有微小的差异, 而光谱的绝大部分是十分类似。因此可以认为, 本文中报导的用几种不同的方法所得到的聚苯乙炔很可能具有相同的链结构: $(-C=CH-)_n$ 。



致谢: 红外光谱承中国科学院兰州化学物理研究所代为测定, 作者表示深切的谢意。三氟化硼催化聚合试验是在兰州化工设计研究院进行的; 元素分析由本系陈耀祖先生代做, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 任新民, 化学通报, 20 (1961); 藤野昌弘, 有机合成化学协会志(日文), 20, 326 (1962)。
- [2] A. A. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Қалмансон, О. Г. Сельская, Высокомол. соед., 1, 1361 (1959); A. A. Берлин, М. И. Черкамин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Там же, 1, 1817 (1959)。
- [3] П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., 3, 363, 1493 (1961)。
- [4] В. В. Коршак, А. М. Полякова, Высокомол. соед., 2, 1246 (1960)。
- [5] G. Champetier, M. Martynoff, Compt. rend., 252, 633 (1961)。
- [6] Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman, W. Brenner, Chem. & Ind., 2004 (1961)。
- [7] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Wiley, New York, 1954。
- [8] 島内武彦, "红外吸收光谱解析法", 金日光译, 科学出版社, 北京, 1960。
- [9] H. Gilman and A. H. Blatt, Org. Syn., Coll. Vol. I, 1948, p. 438。
- [10] A. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green & Co., London, 1948, p. 766。

报告会上 的 讨论

- 郑 平: 1. 聚苯乙炔是否可溶性? 若属可溶, 是否可以研究其溶液性质?
 2. 用 BF_3 催化的聚合是否可以进一步降低聚合温度, 以期得到分子量高的具有塑性的聚合物?
 3. 是否研究了分子量与电磁性能的关系?
- 刘有成: 1. 合成的聚苯乙炔可溶于苯, 其溶液性质尚未进行研究。
 2. 用 BF_3 催化的聚合试验可以进一步在低温下进行, 有可能得到分子量较高的聚合物, 这些试验我们准备进行。
 3. 我们初步进行了聚苯乙炔的分子量与电性的测试表明, 聚合物的电导率随分子量的增加而增加, 磁化率的变化表现出同样关系。但目前数据较少, 有待于进一步研究。

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE

LIU YU-CHENG, WU SHUAN-CHIH, CHAO CHONG-YI, CHEN WEI,

YAO AN-YA AND KAO HWEI-SHIU

(Department of Chemistry, Lanchow University)

ABSTRACT

The benzoyl peroxide-induced polymerization of phenylacetylene has been studied. At 60° , when the amount of the initiator used was less than 1 mole per cent of the monomer, very little polymerization occurred; when 2—4 mole per cent of the initiator was used, polymerization took place readily. When the temperature of polymerization was raised from 60° to 130° , the rate of polymerization increased markedly. The average molecular weight of the polyphenylacetylenes obtained was 600—1500. The infrared spectrum of the polymer showed characteristic absorption for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ -terminal group. In the infrared spectrum of the polymer obtained at 160° , the characteristic absorption peaks for the $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{O}$ bonds essentially vanished.

The thermal polymerization of phenylacetylene occurred to a negligible extent below 100° ; at 100 — 160° , the rate of polymerization increased with increasing temperature.

Boron trifluoride could induce the rapid polymerization of phenylacetylene whether at room temperature or lower. The average molecular weight of the polyphenylacetylene obtained was over 2000.

The infrared spectra of the polyphenylacetylenes showed great similarities, except the characteristic absorption for the $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ -grouping in the benzoyl peroxide-initiated polymerization product. In comparison with the infrared spectrum of polyphenylacetylene reported by Okamoto *et al.*^[6] there was a minor difference in the 770 — 700 cm^{-1} region, while most parts of the spectra are very much similar; this indicates that the polyphenylacetylenes obtained by the various methods reported in this work have probably the same chain structure:

