

研究简报

共轭高分子的研究

VII. 脂肪腈类的聚合

江致勤 刘国瑜 尹桂花 刘有成

(兰州大学化学系)

聚腈作为新的一类共轭高分子^[1-3]而引起注意。本文在前报^[3-5]的基础上进一步选择了一系列脂肪腈(乙腈、丙腈、戊腈、庚腈和苯乙腈),系统地研究它们在络合能力较强的付氏试剂(BF_3 和 TiCl_4 等)作用下的聚合反应与机理,同时测定了各聚腈的物理性能。

1. 腈的络合聚合

腈类与付氏试剂可形成定组成的络合物结晶^[6]:



$m=1$ 或 2 , 由金属电子结构决定。前报^[3-5]的结果表明, 腈可以通过上述络合物进行聚合。本文试验了络合能力较强的付氏试剂, 如 TiCl_4 、 BF_3 等, 证实它们可以在高温下引发脂肪腈的聚合。所用的腈单体及试剂均按文献方法制备^[7]或市购试剂经纯化后使用^[4]。

现着重讨论 $\text{RCN}-\text{BF}_3$ 和 $\text{RCN}-\text{TiCl}_4$ 两个体系的结果。

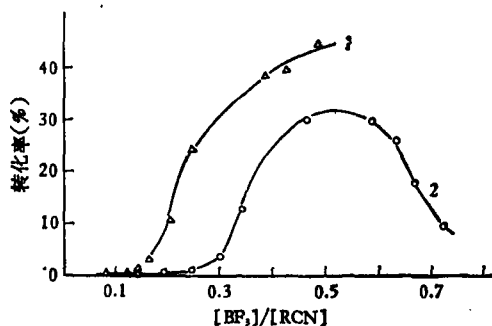


图1 腈的聚合转化率与 BF_3 用量的关系

- 1——乙腈(250℃, 10小时);
2——苯乙腈(250℃, 24小时)。

(1) $\text{RCN} \cdot \text{BF}_3$ 体系 BF_3 与上述腈均形成白色结晶。实验显示, 在 200°C 以上时, BF_3 可引起乙腈和苯乙腈的聚合, 而对于丙腈、戊腈和庚腈, 聚合温度需在 250°C 以上。图1说明, 少量的 BF_3 并不能有效地引起腈的聚合。对于乙腈, BF_3/MeCN 比超过 0.15 时, 聚合转化率才随 BF_3 用量的增加而急剧上升, 对于苯乙腈, 相应值 $\text{BF}_3/\text{PhCH}_2\text{CN} \sim 0.2$ 。这些现象表明, $\text{RCN}-\text{BF}_3$ 体系可能是通过其络合物, $\text{RCN}-\text{BF}_3$, 进行聚合的。

(2) $\text{RCN}-\text{TiCl}_4$ 体系 脂肪腈与 TiCl_4 形成黄色结晶, 组成 $(\text{RCN})_2\text{TiCl}_4$ 。由此络合物进行聚合, 结果发现, 各种腈的最低有效聚合温度呈现如下规律: 乙腈(220°C) < 丙

腈(250°C) < 戊腈(280°C) < 庚腈(300°C), 即脂肪族腈的聚合能力随着同系物的上升而下降, 这可能与腈的 R 基团的空间效应有关。其次, 从聚合转化率与温度的关系(表 1) 来看, 各腈对聚合温度的敏感程度亦有较明显的差别, 大致为: 乙腈 > 丙腈 > 戊腈 > 庚腈。

表 1 温度对脂肪族腈聚合的影响 ($\text{TiCl}_4/\text{RCN} = 1/2$)

单 体	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	聚合时间 (小时)	聚合转化率 (平均值%)
乙 腈	230 ± 5	6.0	14.1
	250 ± 5		58.1
	270 ± 5		79.8
丙 腈	280 ± 5	6.0	26.5
	300 ± 5		34.8
	320 ± 5		62.8
戊 腈	320 ± 5	6.0	23.6
	340 ± 5		35.3
	360 ± 5		48.0
庚 腈	360 ± 5	6.0	42.6
	380 ± 5		43.3

同样, TiCl_4/RCN 克分子比对腈的聚合转化率有很大的影响, 结果见表 2。我们还测定了聚合时间对一些腈聚合的影响(表 3)。

表 2 TiCl_4 用量对乙腈和苯乙腈聚合的影响

1*	$\text{TiCl}_4/\text{乙腈}(\text{克分子})$	0.016	0.11	0.19	—	0.50
	聚合转化率(%)	1.3	29	45	—	67.2
2**	$\text{TiCl}_4/\text{苯乙腈}(\text{克分子})$	0.08	0.15	0.25	0.33	0.50
	聚合转化率(%)	8.2	14.2	19.2	32.3	44

* 聚合条件 $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 8 小时; ** 聚合条件 $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 12 小时。

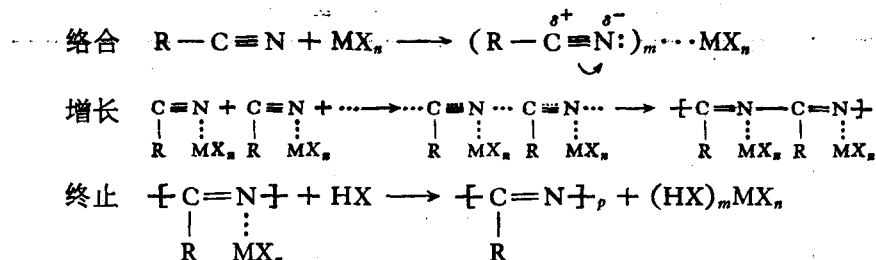
表 3 (RCN) $_2\text{TiCl}_4$ 络合物聚合与时间的关系

单 体	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	聚合时间 (小时)	2	4	6	8	10	12
乙 腈	250 ± 5	转化率(%)	10	59	58	67	72	—
苯乙腈	250 ± 5	转化率(%)	1	25	32	36	39	44
戊 腈	340 ± 5	转化率(%)	24	33	33	35	35	—

(3) 关于络合聚合机理 上述结果表明, 为使脂肪腈聚合, 需要很大的傅氏试剂用量(10—15%)和较高的聚合温度($200-300^{\circ}\text{C}$), 故活化能很高^[6], 这与烯烃的阳离子聚合表现不同。实验发现, 当在腈中加入不等量的 BF_3 或 TiCl_4 时, 总是形成相应于该量的络合物, 如 $\text{RCN} \cdot \text{BF}_3$ 或 $(\text{RCN})_2\text{TiCl}_4$, 前文^[6]已证实这类络合物性质为 σ 型络合物, 而不是 π

型。其中 MX_n 的强烈亲电性导致 $C \equiv N$ 键强降低并使该键极化, $R-\overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N} \rightarrow MX_n$,

这种极化状态有利于聚合。因此我们认为, 脂肪族腈在傅氏试剂作用下的聚合可能经历如下的络合聚合机理:



其中链增长是通过络合物之间的反应而进行。终止所用的 HX (水、甲酸与酸等) 是络合能力大于腈的试剂, 目的是使络合物分解并分离出聚腈。

(4) 聚腈的结构与性能 所合成的五种聚腈的红外光谱上均在 $6.3-6.7\mu$ 范围出现表征非环共轭键 $\cdots C \equiv N - C \equiv N \cdots$ 的强吸收峰^[9], 此峰较宽。聚腈部分或完全溶于

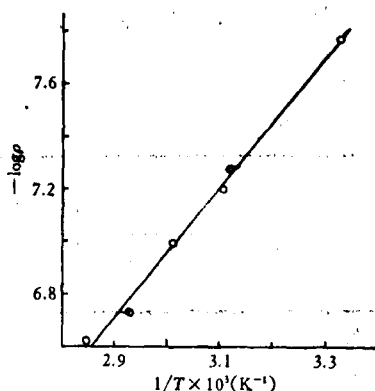


图2 聚乙腈的电导率与半导性

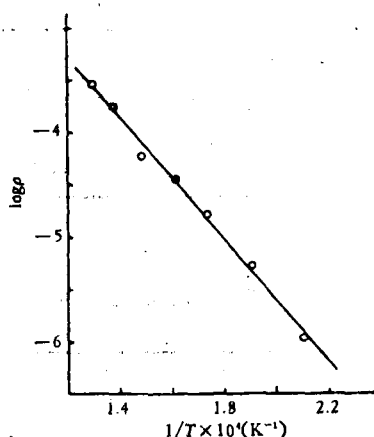


图3 聚乙腈在高温下的半导性

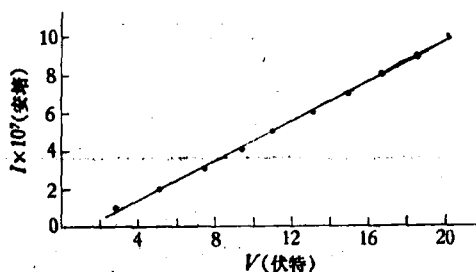


图4 聚乙腈的静态伏安曲线

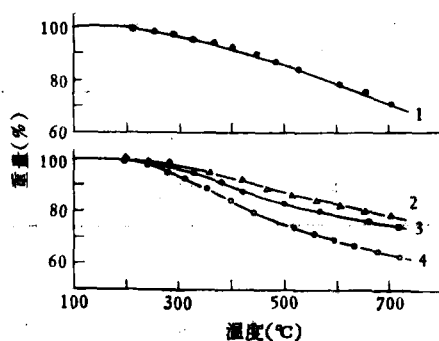
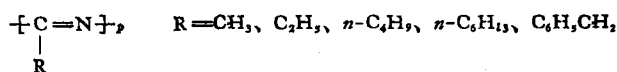


图5 聚腈的失重曲线(升温速率 $4^\circ\text{C}/\text{分}$)

1——聚乙腈; 2——聚丙腈; 3——聚戊腈; 4——聚庚腈。

DMF, 溶于甲酸或硫酸。其中由 BF_3 引发聚合所得之聚腈溶解性能较好。例如在不同 BF_3 用量下所得聚苯乙腈分子在 1200—1800。其它聚腈的 $[\eta] = 1-3$ (厘米³/克, DMF)。

上述结果表明, 聚腈是一类共轭高分子:



聚腈的电导率经测定, 室温 $p = 10^{-7} - 10^{-10}$ 欧姆·厘米⁻¹。其中聚乙腈半导性较为明显, 由图 2 直线斜率及公式 $p = p_0 e^{-\Delta E / 2kT}$ 求得电导活化能为 0.8eV。聚苯乙腈 $\Delta E = 1.1\text{eV}$ ^[5]。值得注意的是, 聚乙腈在 (200—400℃) 仍保持其半导性 (图 3), 此外测得聚乙腈的静态伏-安曲线 (图 4), 表明是一种线型有机半导体。

由于 $\text{C}=\text{N}$ 共轭键存在, 聚腈呈现良好的耐热性。图 5 显示这些聚腈表现出不同程度的耐热性。若以失重累计 10% 的温度来比较, 聚腈的耐热顺序为: 聚乙腈 (450℃) > 聚丙腈 (420℃) > 聚戊腈 (380℃) > 聚庚腈 (340℃) > 聚苯乙腈 (250℃), 说明聚腈侧链 R 上的 CH_2 基团对热或氧的低稳定性, CH_2 基团越多耐热性越差, 其中聚苯乙腈含有 2 活泼氢, 故耐热性最低。

测定出聚乙腈和聚苯乙腈的吸附比表面分别为 45 和 30 米²/克, 说明聚腈也可能有潜在的催化性能。综上所述, 在这些聚腈之中, 聚乙腈综合性能较优。

参 考 文 献

- [1] Kargin, V. A., Kabanov, V. A., Zubov, V. B. and Kavaleva, V. P., *J. Polym. Sci.*, 1964, C(4), 1009.
- [2] 岡村誠三、林晃一郎、山本正夫、中村洋子, 工业化学杂志, 1962, 65, 728.
- [3] 刘有成、伍宜池、江致勤, 高分子通讯, 1964, (6), 481.
- [4] 刘有成、江致勤、舒秀华, 兰州大学学报, 1978, (2), 99.
- [5] 刘有成、江致勤、薛锦珍、潘金瑞, 兰州大学学报, 1979, (1), 98.
- [6] Olikawa, E. and Kambara, S., *J. Polym. Soc.*, B, 1964, 2, 649; Emeleus, H. J. and Rao, G. S., *J. Chem. Soc.*, 1958, 4245.
- [7] Jeffery, G. H. and Vogel, A. I., *J. Chem. Soc.*, 1948, 674; Gilman, H., "Organic Synthesis", Collective Vol. 1, 2nd Ed., p. 107.
- [8] Shihara, I. Schwartz, Jr. W. T and Post, H. W., *Chem. Revs.*, 1961, 61, 1
- [9] Silverstein, R. M., Basler, G. C. and Morrill, T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compound", 3rd Ed., John Wiley, New York, 1974, p. 110; Cross, A. D., "Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", Butterworths, London, 1961, p. 51.

STUDIES ON CONJUGATED POLYMERS

VII. Polymerization of Aliphatic Nitriles

Jiang Zhiqin, Liu Guoyu Yin Guihua and Liu Yucheng

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

With Friedel-Crafts reagents, the polymerization of a series of aliphatic nitriles, including acetonitrile, propionitrile, n-valeronitrile, n-oenantonitrile and phenylacetonitrile, has been studied. The results show that the polymerization ability of these nitriles decreases with the increase of aliphatic chain-length. Polynitriles are a new type of conjugated polymer with the following chain structure: $-\text{[}(\text{R})\text{C}=\text{N}]_p-$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. The complexes of nitriles with metal halides, such as BF_3 , TiCl_4 etc., play an important role in the polymerization mechanism. The semi-conductivity and heat resistance of polynitriles were determined.