

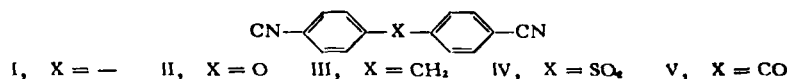
芳 香 族 二 腈 的 聚 合*

黄志镗 欧玉春

(中国科学院化学研究所)

芳香族二腈聚合后可得到主链具有芳环和对称三嗪环结构的交联高分子, 这种高分子预期会有很好的热稳定性和很高的形变温度, 因此可能是一种性能优良的耐高温高分子。首先 Anderson 等^[1]在这方面进行了尝试, 接着 Коршак 等^[2]也进行了一些工作, 但他们都是在氯磺酸中进行聚合的, 所得聚合物的性能并不好, 缺乏实际应用意义。在专利文献^[3,4]中曾报导采用 Lewis 酸为聚合催化剂, 有可能获得具有实际应用的高聚物。

我们采用具有下列结构的一系列芳香族二腈:



研究腈基聚合的规律, 探讨不同结构对腈基聚合反应的影响, 以及对所得聚合物性能的影响。

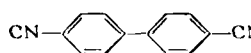
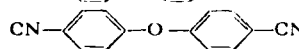
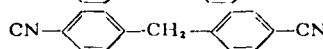
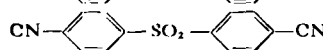
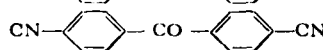
实 验 部 分

二腈的制备

化合物 I—IV 皆以相应的二胺经偶氮化, 在氯化镍催化下与氰化钠作用制得^[5]。

化合物 V 系以甲苯与四氯化碳作用先制得 4, 4'-二甲基二苯甲酮, 然后氧化成二酸, 经由二酰氯、二酰胺制得。

它们的熔点分别为:

	: 232—234°C
	: 180—182°C
	: 165—167°C
	: 234—236°C
	: 160—162°C

二腈的聚合

将二腈与一定量的催化剂共研混, 装入玻璃管中, 为防止二腈升华, 将玻管封闭, 或通惰性气体以置换空气, 然后封闭。置入一定温度的加热炉中, 反应一定时间后取出, 聚合物成为半透明状的铸体。

聚合物中二腈单体含量的测定

于装有一冷却管的小管中, 放置准确称量的聚合物样品粉末约 50 毫克, 将小管加热

* 1978 年 3 月 16 日收到。

至 250℃, 减压至 5 毫米汞柱以下, 此时单体即升华至冷却管上. 1 小时后, 分别将小管及冷却管称重, 计算样品的减重及升华物重量, 有时两者稍有差别, 取其平均值, 作为聚合物中单体的含量. 升华物应测定熔点, 一般与单体的熔点一致或略低.

聚合物热稳定性的测定

分别用热重分析法及恒温下的失重进行测定. 样品用量为 50 毫克. 测试的气氛为空气, 因此所测得的结果表示聚合物的热氧化稳定性. 热重分析的等速升温速度为 3℃/分. 恒温下的失重测定是在 371℃(700°F) ± 2°, 时间为 200 小时.

聚合物形变温度的测定

在等速升温下用测定压缩形变的方法. 样品的尺寸为 $\phi 5 \times 5$ 毫米; 负荷为 30 公斤/厘米²; 等速升温速度为 3℃/分.

结 果 与 讨 论

聚合催化剂的选择

关于芳香族氰基聚合的工作并不很多, 而且大都是在氯磺酸中进行^[1,2,6], 也有专利文献报导^[3,4]采用 Lewis 酸为催化剂, 而在我们的工作进行之际及之后又有若干氰基聚合工作的报导^[7-9]. 由于在氯磺酸中聚合时氯磺酸的用量很大, 所得的交联聚合物难于利用, 因此我们对催化剂的选择着重在 Lewis 酸.

我们是以联苯二甲腈(I)进行试验, 以对它的转化率作为选择依据. 结果如表 1 所示.

表 1 各种催化剂对联苯二甲腈的转化率

反应温度: 300℃; 反应时间: 20 小时

催 化 剂	用 量, %	聚合物中 单体含量, %	催 化 剂	用 量, %	聚合物中单体 含量, %
CoCl ₂ · 6H ₂ O	2.5	4	CH ₃ —  —SO ₃ H · H ₂ O	2.5	56
ZnCl ₂	2.5	5	SnCl ₄ · DMF	5.0	66
SnCl ₄ · 2H ₂ O	2.5	10		10.0	39
BF ₃ · Et ₂ O	2.5	14	SbCl ₃	2.5	62
	5.0	9	CdCl ₂	2.5	69
FeCl ₃	2.5	19	BF ₃ · EtNH ₂	5.0; 10.0	高
NiCl ₂ · 6H ₂ O	2.5	22			
AlCl ₃	2.5	28			

从表 1 的结果看来以氯化钴和氯化锌为催化剂对联苯二甲腈的转化率最高, 但联系到所得聚合物的热氧化稳定性, 两者差别很大(结果见后), 以氯化锌为催化剂所得聚合物的热氧化稳定性远比氯化钴为催化剂所得者为好. 因此我们认为氯化锌是较好的催化剂. 本工作中大部分聚合反应是以氯化锌为催化剂进行的.

联苯二甲腈的聚合

改变反应温度及氯化锌用量对联苯二甲腈聚合的影响, 结果见表 2. 在图 1 中列出了联苯二甲腈的反应随时间的变化. 在图 1 中也列出了以氯化钴为催化剂的结果, 由此可以看出以它为催化剂的聚合速度要比氯化锌快些. 从表 2 及图 1 的结果中皆可看出改变催化剂氯化锌的用量对聚合速度的影响是较大的.

表 2 反应温度及氯化锌用量对联苯二甲腈聚合的影响

氯化锌用量, %	反应温度, °C	反应时间, 小时	聚合物中单体含量, %
1.0	275	10	33
2.5	275	10	16
5.0	275	10	7
1.0	300	10	18
2.5	300	10	9
5.0	300	10	3

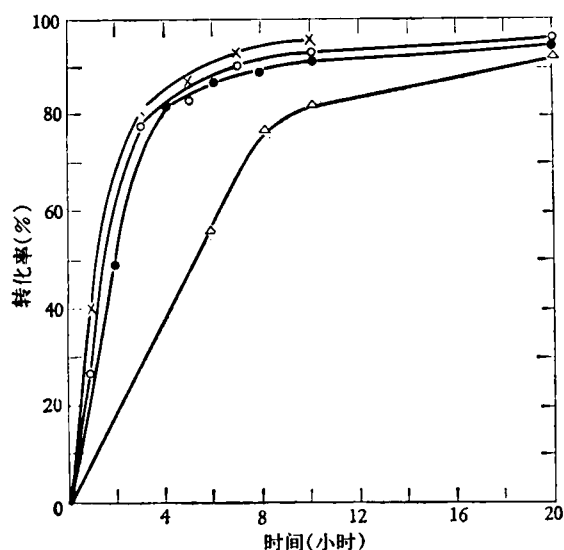
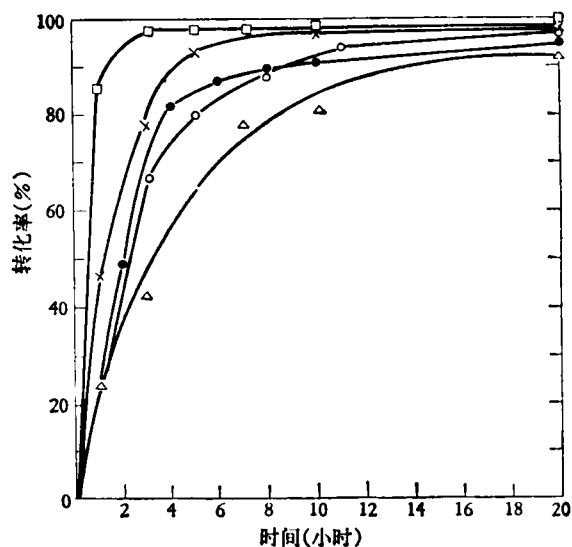
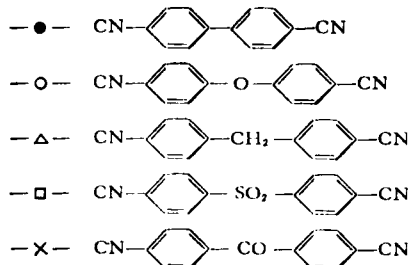


图 1 反应温度及催化剂对联苯二甲腈聚合速度的影响

- 2.5% 氯化锌, 300°C
- ×— 2.5% 氯化锌, 325°C
- △— 1.0% 氯化锌, 300°C
- 2.5% 氯化钴, 300°C

图 2 二腈的聚合速度氯化锌用量 2.5%, 反应温度 300°C

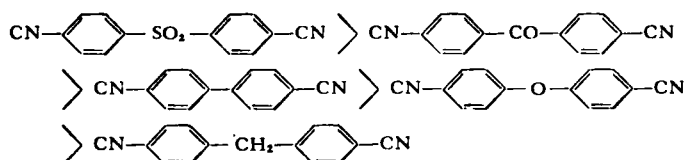


不同结构的二腈的聚合

二腈 I—V 以氯化锌为催化剂聚合后, 皆可得外观良好的铸体, 仅 I 在聚合过程中, 聚合物不溶于单体, 因此最后所得的聚合物是不透明的, 化合物 II—V 皆可得半透明的铸体。

二腈 I—V 以氯化锌为催化剂时的聚合速度见图 2。从图中可以看出这些二腈的聚

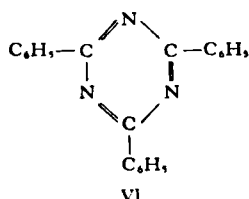
合反应速度的次序为:



这说明以氯化锌为催化剂时氰基聚合的速度与取代基的电子效应有明显的影响, 聚合反应速度随着两苯环间取代基拉电子能力的增强而增快。

聚合物的化学结构

苯甲腈在氯磺酸中三聚化可以得到 2, 4, 6-三苯基-1, 3, 5-三嗪(VI)^[6], 但由于二腈



聚合后是不溶不熔的高分子, 对其结构的确定带来了困难。Anderson 等^[1]虽对二腈单体及聚合物皆做了红外光谱分析, 但仅确认了氰基的消失, 而认为对称三嗪环与苯环处于同一吸收区, 故并未由此对对称三嗪环的生成用红外光谱分析法予以确认; Marvel 等^[8]亦有同样见解。但 Vogel^[4]认为二氰基二苯醚(II)的聚合物出现 1515 及 1370 厘米⁻¹的吸收峰是属于对称三嗪环的特征吸收。

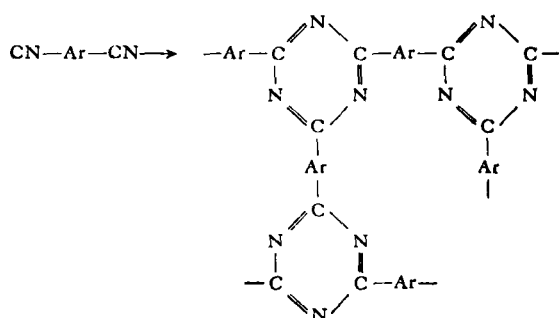
我们较全面地比较了二腈 I—V 及其聚合物的红外光谱, 同时也与化合物 VI 的光谱进行比较。在聚合物中除单体中属于氰基的伸缩振动的吸收峰基本消失外, 皆毫无例外地在 1510 及 1360 厘米⁻¹附近这二个区域出现很强的新的吸收峰, 这与 Vogel 的结果和化合物 VI 的光谱皆是符合的。此外在大部分聚合物中也在 820 厘米⁻¹附近出现新的强吸收峰, 这被认为是属于对称三嗪环的面内环弯曲振动形式^[10], 但化合物 III 在这个区域(814 厘米⁻¹)原就有吸收峰, 而在聚合物中反而较弱, 而在 VI 中这个区域的吸收亦较弱。根据这些结果我们认为对二腈的聚合物的化学结构用红外光谱分析可以认为形成了对称三嗪环, 主要的特征峰是出现在 1510 及 1360 厘米⁻¹两个区域, 而 820 厘米⁻¹这个区域亦可作为参考。有关红外光谱数据列于表 3。

表 3 二腈及其聚合物的有关红外光谱数据

化合物	C≡N 的伸缩振动 (厘米 ⁻¹)	聚合物中三嗪环的特征吸收 (厘米 ⁻¹)
I	2228	1500, 1368, 815
II	2226	1513, 1360, 826
III	2230	1506, 1365, 815(弱)
IV	2242	1510, 1358, 821
V	2241, 2233*	1507, 1360, 830
VI		1516, 1367, 825(弱)

* 此处出现双吸收峰将另作说明。

根据上述结果,我们认为芳香族二腈在 Lewis 酸催化下的聚合反应可以下式表示:



聚合物的热氧化稳定性

二腈 I—V 以氯化锌为催化剂所得的热重分析结果见图 3, 恒温下的失重结果见图 4. 从图 3 及 4 的结果来看,热重分析法虽较简便,但不易区别各种结构聚合物的热稳定性. 因此欲区别不同结构聚合物的热稳定性,我们认为用恒温下测定失重的方法虽然需时较久,还是较好的.

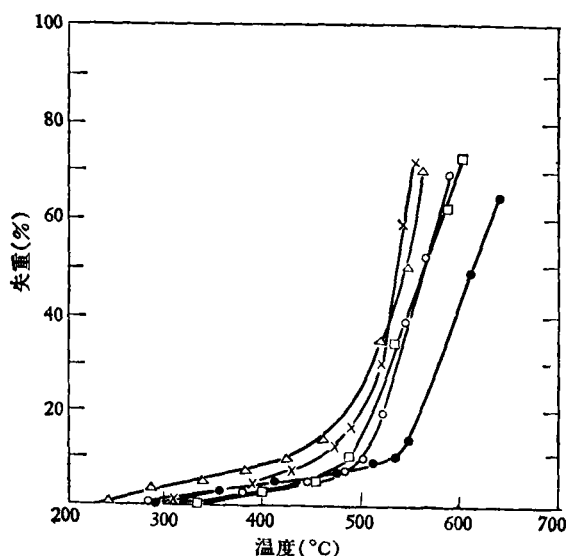


图 3 二腈聚合物的热重分析
氯化锌用量: 2.5%; 反应温度: 300°C;
反应时间: 20小时; 样品细度: 80—100目

- $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 的聚合物
- $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 的聚合物
- △— $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 的聚合物
- $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 的聚合物
- ×— $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 的聚合物

从图4可以看出化合物 I 及 IV 的聚合物的热氧化稳定性较好,但化合物 II、III 及 V 的聚合物的热氧化稳定性似属另一类型,其结果差得多。从图也可看出化合物 I 及 IV 的聚合物的热氧化稳定性比聚酰亚胺(制自均苯四酸二酐与二氨基二苯醚)也好得多。

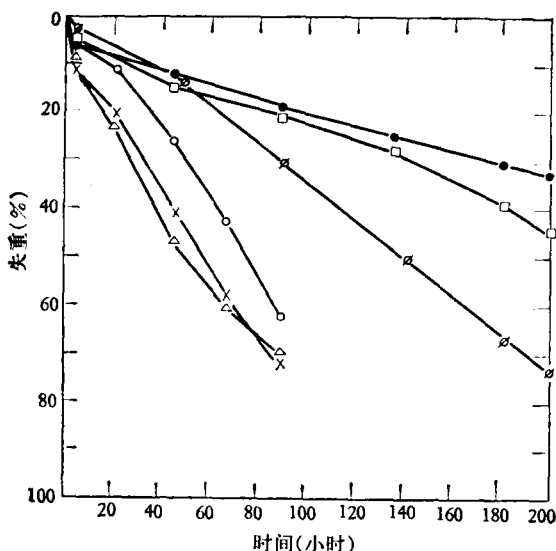
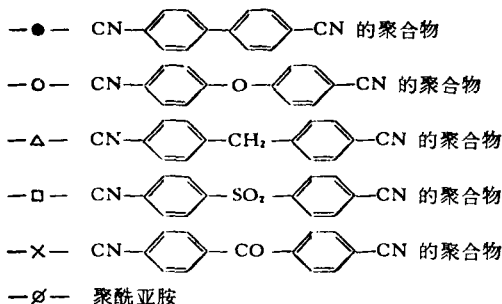


图4 二腈聚合物的恒温(371°C)失重
氯化锌用量: 2.5%; 反应温度: 300°C;
反应时间: 20 小时; 样品细度: 80—100 目



前曾谈到以氯化钴为催化剂时所得联苯二甲腈的聚合物的热氧化稳定性要比氯化锌为催化剂时差得多(见图5)。我们曾怀疑是否不同的催化剂所得聚合物的结构不一样,但从红外光谱分析的结果看来,两者基本上是一致的。因此我们将以氯化锌为催化剂所得的聚合物中有意地加入 2.5% 的氯化钴,以视其对热氧化稳定性的影响,结果亦见图5。从图5可以明显看出加入氯化钴后,热氧化稳定性显著下降,这说明氯化钴能促进这类聚合物在高温下的热氧化裂解。因此,以氯化钴为催化剂所得聚合物的热氧化稳定性不好是由于氯化钴的这种促进热氧化裂解而引起的。

此外,我们亦曾将联苯二甲腈的聚合物中的氯化锌洗去,以比较其热氧化稳定性,以及改变氯化锌用量及提高聚合温度以视对热氧化稳定性的影响,这些结果皆见于图6。从图6可以看出,洗去催化剂氯化锌后,聚合物的热氧化稳定性稍好,但差别不大,这进一步说明了氯化锌对聚合物的热氧化裂解没有严重的影响。我们在研究具有苯并噻唑环的二

腈的聚合物的热氧化稳定性时,发现氯化锌用量及聚合温度对聚合物的热氧化稳定性有较大的影响,但对联苯二甲腈而言,从图 6 中可以看出,这种影响是不明显的。

在实际应用中,在形成不溶不熔的交联聚合物之后,难以将催化剂除

图 5 不同催化剂对联苯二甲腈聚合物热氧化稳定性 (371℃) 的影响

催化剂用量: 2.5%; 反应温度: 300℃;
反应时间: 20 小时; 样品细度: 通过 160 目

- 氯化锌为催化剂
- ×— 氯化钴为催化剂
- △— 氯化锌为催化剂,在所得聚合物中再加 2.5% 氯化钴

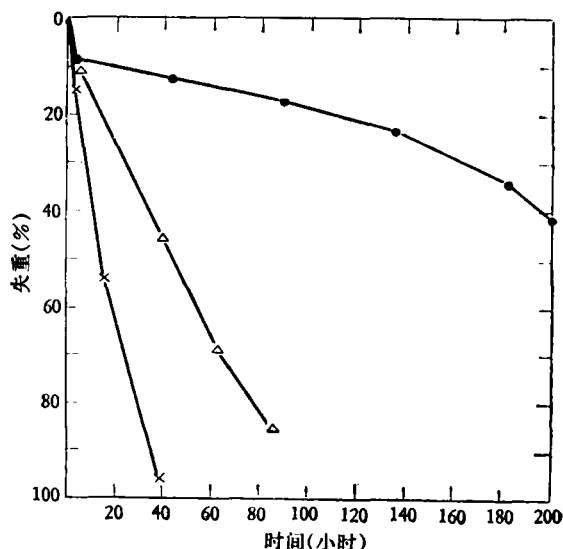
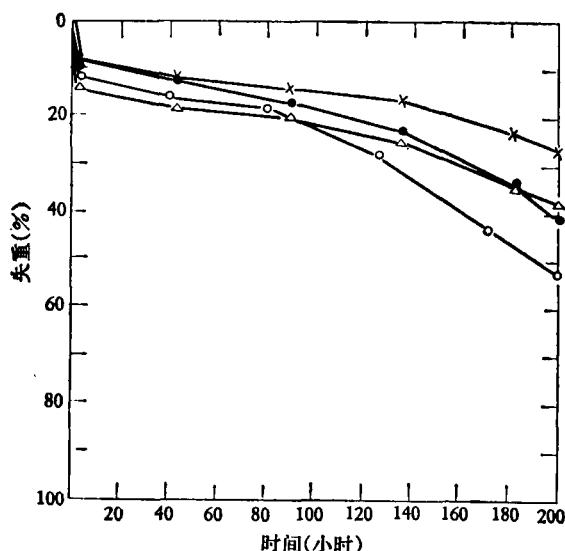


表 4 各种二腈的聚合物的形变温度

氯化锌用量: 2.5%; 反应温度: 300℃; 反应时间: 20 小时

二 腈	聚合物中单体含量, %	形变温度, °C
I	4.6	>450
II	2.8	270
III	7.9	161
IV	1.4	351
V	1.9	450
50%I + 50%II		346

图 6 不同聚合条件的联苯二甲腈聚合物的热氧化稳定性 (371℃)

样品细度: 通过 160 目

- 2.5%氯化锌, 300℃反应 20 小时
- ×— 同上, 洗去聚合物中的氯化锌
- △— 2.5%氯化锌, 380℃反应 8 小时
- 1%氯化锌, 300℃反应 20 小时

去,因此从上述结果看来,氯化锌还是一种较好的催化剂,在较大的实验范围内,氯化锌的存在皆不会对聚合物的热氧化稳定性产生严重的不利影响。

聚合物的形变温度

由二腈 I—V 所得聚合物的形变温度列于表 4。

从表 4 中可以看出,不同结构的二腈所得聚合物的形变温度差别较大,由此反映了结构的僵硬性的差异。但在此必须指出,表中所列的形变温度主要是反映了结构的差别,但另一方面也必须注意到部分是由于单体含量不同引起的。而事实上对这样一种不溶不熔的聚合物也不可能将其单体除净再成型成所需的样品,因此表中所列的形变温度倒具有实际的参考价值。从表中也可看出如二腈 II 所得的聚合物的形变温度较低,但与 I 共聚后其形变温度有明显的提高。而在这种情况下,与 I 的单独聚合不同,在聚合过程中聚合物与单体是互溶的,因此所得的铸体是半透明的。

从上面的结果可以看出,在联苯二甲腈的二个苯环之间加入不同的取代基团,对二腈的聚合反应过程及所得聚合物的性能皆要产生明显的影响。综合上述结果,以二氰基二苯砜(IV)作为单体,它的聚合速度是较快的,所得聚合物的热氧化稳定性是较好的,形变温度也是较高的。因此我们认为在这个基础上,再深入地进行工作,有可能获得一种具有实际使用价值的耐高温高分子。

摘 要

具有 $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 结构的芳香族二腈能用 Lewis 酸催化剂在约 300°C 进行聚合反应。研究了不同结构的二腈的聚合反应速度,并对所得聚合物的热氧化稳定性及形变温度进行测定。用红外光谱分析法证实了由氰基三聚环化生成了 1, 3, 5-三嗪环。

致谢: 热氧化稳定性由李人力、严瑞芳同志测定;形变温度由章其忠、白婉荣同志测定;由吴瑶曼同志作红外光谱分析;沈德言同志对谱图进行讨论,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. R. Anderson and J. M. Holovka, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 1689 (1966).
- [2] B. B. Коршак и др., *ДАН СССР*, **207**, 610 (1973); **209**, 862 (1973).
- [3] W. G. Toland, Jr., *U. S. P.*, 3,060,179; *C. A.*, **58**, 7958a (1963).
- [4] H. A. Vogel, *U. S. P.*, 3,654,192; *C. A.*, **77**, 20681r (1972).
- [5] C. deMilt and M. Sartor, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1954 (1940).
- [6] A. H. Cook and D. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, 278 (1941).
- [7] C. S. Marvel et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 261 (1973); **12**, 651, 1954 (1974); **14**, 1 (1976).
- [8] I. Haddad, S. Hurley and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2793 (1973).
- [9] Hsu, L. -C., *ACS Symp.*, **4**, 145 (1974); *C. A.*, **82**, 140959n (1975); *U. S. P., Appl.* 513,613; *C. A.*, **83**, 44179h (1975).
- [10] W. A. Heckle, H. A. Ory and J. M. Talbert, *Spectrochim. Acta*, **17**, 600 (1961).

THE POLYMERIZATION OF AROMATIC DINITRILES

Huang Chih-tang and Ou Yu-chun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Aromatic dinitriles with following structure, $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$, could be polymerized by Lewis acid catalysts at about 300°C . The polymerization rate of different dinitriles, the thermo-oxidative stability and deformation temperature of the obtained polymers were investigated. The formation of 1,3,5-triazine ring by cyclotrimerization of cyano group was verified by infra-red spectroscopic analysis.