

研究简报

芳杂环二腈及其聚合物

XII. 二(对氰基苯基)醚和二(对氰基苯基)砜的聚合反应动力学*

何晓华 黄志镗

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 芳杂环二腈、聚合反应动力学

我们曾研究了 4,4'-联苯二甲腈(I) 在联苯二甲腈氯化锌配合物催化下的聚合反应动力学^[1], 结果表明, 该聚合反应是二级反应, 聚合反应速度与氰基和配合物的浓度各成一次方比例。可用下式表示:

$$\text{聚合反应速度} = k[\text{配合物}] \cdot [\text{CN}] = k'[\text{CN}]$$

用氯化锌为催化剂代替配合物, 也得到一致的结果^[1]。由此得出的聚合反应活化能为 12.4—13.9 Kcal/mol., 是相当小的, 因此有必要进一步验证。

为此, 我们选择了二(对氰基苯基)醚(II) 和二(对氰基苯基)砜(III) 为对象, 研究了

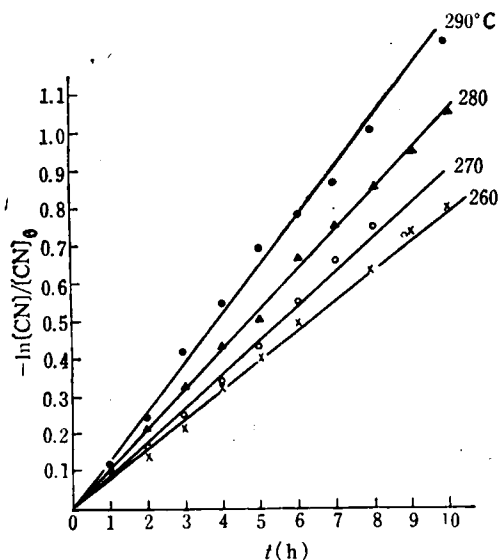


图1 II 的 $-\ln \frac{[\text{CN}]}{[\text{CN}]_0}$ 和反应时间的关系

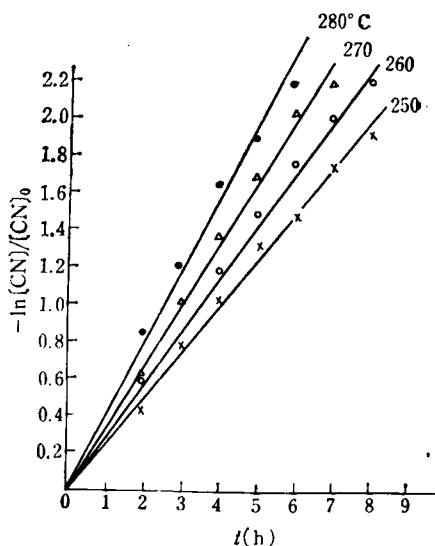
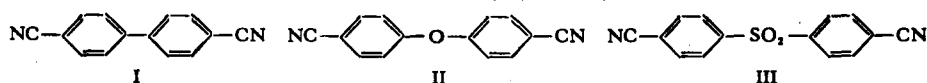


图2 III 的 $-\ln \frac{[\text{CN}]}{[\text{CN}]_0}$ 和反应时间的关系

* 1985年12月26日收到。

它们的聚合反应动力学。II 和 III 是在 I 的二个苯基间联有极性不同的基团, 这种取代基



极性的不同将会引起聚合反应速度较大的变化^[2]。

聚合反应是以氯化锌为催化剂, 其用量为 1:0.04 克分子, 用红外光谱法定量测定聚合过程中氰基浓度的变化。氰基浓度的测定方法见文献[1], 用基线法测定谱带吸光度,

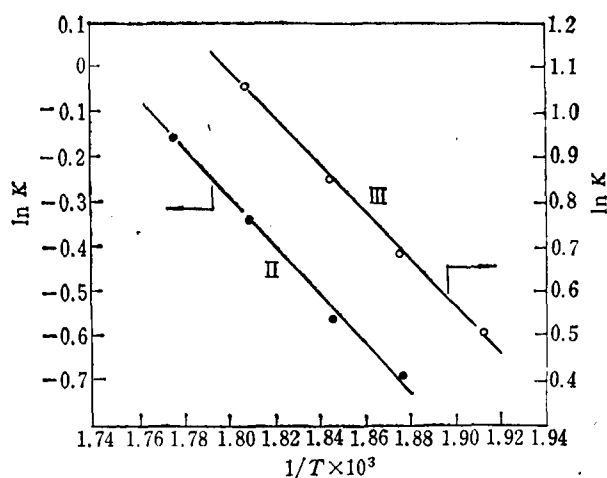


图3 II 和 III 的 $\ln k$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系

表1 二腈 II、III 和 I 的聚合反应速度常数、活化能及频率因子

化合物	催化剂	反应温度 (°C)	速度常数 $\times 10^4$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	活化能 (Kcal/mol)	频率因子 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
II	ZnCl_2	290	2.4	10.7	3.3
		280	2.0		
		270	1.6		
		260	1.4		
III	ZnCl_2	280	7.9	10.4	9.7
		270	6.4		
		260	5.5		
		250	4.6		
I	ZnCl_2	290	2.2	13.9	58
		280	1.7		
		270	1.4		
		260	1.1		
I	ZnCl_2 的 配合物	300	2.5	12.4	17
		290	2.3		
		280	1.7		
		270	1.5		
		260	1.1		

通过工作曲线以求得氰基浓度。工作曲线则由测定不同配比的二腈和铁氰化钾的氰基吸收峰的吸光度比值而成。

分别在 250°—290℃ 间测定了 II 和 III 的聚合反应动力学参数,以 $-\ln \frac{[\text{CN}]}{[\text{CN}]_0}$ 对时间作图,得到通过原点的一组直线(见图 1 和图 2),这说明 II 和 III 的聚合反应速度与氰基浓度成一次方关系。催化剂浓度在整个过程中是恒定的,因此可求得聚合反应速度常数 k 。所得的在不同温度下的反应速度常数和温度所作的 Arrhenius 关系图则见图 3,由此可得 II 及 III 的聚合反应活化能和频率因子。现将所得的各数值列于表 1 中,并同时列出 I 的数值。

从表中的数据说明,虽然在 I 的二个苯基之间代入了性能不同的基团,使得聚合反应速度有较大的差别,但聚合反应活化能都是很小的,这说明了这种低活化能 (10.4—13.9 Kcal/mol) 是芳香族腈聚合反应的一个共同特性。芳香族腈的聚合反应活化能虽然很小,但聚合反应条件较为苛刻的原因是频率因子数值很低之故,这是由于芳香族腈是一类刚性分子,导致反应基团有效碰撞率低而造成的。

参 考 文 献

- [1] 何晓华、黄志镗,高分子通讯, 1985, (5), 361.
- [2] 黄志镗、何晓华, *Polym. Commun.*, 1985, (3), 226.

AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES AND THEIR POLYMERS

XII. The Polymerization Kinetics of Di(P-Cyanophenyl) Ether and Di(P-Cyanophenyl)-Sulfone

HE Xiaohua and HUANG Zhitang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The polymerization kinetics of di (p-cyanophenyl)ether and di(p-cyanophenyl)sulfone catalyzed with zinc chloride were studied. The polymerization rate constants at different temperatures were obtained. The activation energy of the polymerization is as low as 10.7 and 10.4 Kcal/mol, respectively.

Key words Aromatic dinitrile, Polymerization kinetics