

相转移反应合成聚 $[\alpha, \gamma$ -二氰基对苯三亚甲基] 及其热解产物的研究*

李 兆 陇

(兰州大学化学系, 兰州, 邮政编码: 730000)

叶 世 本

(苏州铁道师范学院, 苏州, 邮政编码: 215001)

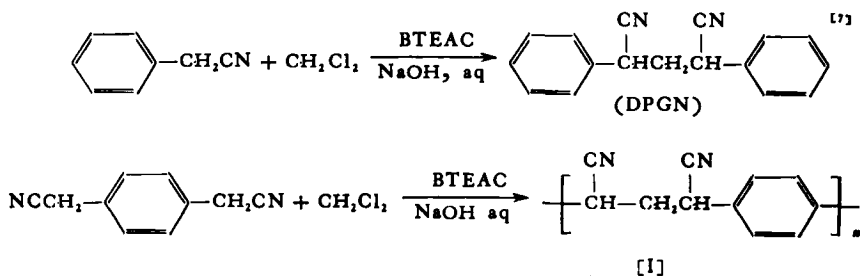
摘 要

研究了对苯二乙腈与二氯甲烷在苄基三乙基氯化铵 (BTEAC) 存在下的相转移反应, 合成了一种新的聚合物聚 $[\alpha, \gamma$ -二氰基对苯三亚甲基] (PCPTM) [I]。 (PCPTM) 经水解和不同温度下热处理, 分别得相应水解和热解产物 [II] 和 [III]。对得到的聚合物进行元素分析、红外光谱和 TGA 分析, 其中聚合物 [III] 具有顺磁共振信号、较好的热稳定性和优良的半导体性质。

关键词 相转移反应、聚 $[\alpha, \gamma$ -二氰基对苯三亚甲基]、合成、热解

带有反应性基团的聚合物作为特殊性能高分子材料是十分有用的^[1]。聚丙烯腈类聚合物在热处理时, 能使许多氰基发生重排环化, 形成具有共轭的梯型结构^[2-4], 进一步热处理便产生具有高强度、高模量的碳纤维或具有半导性能的纤维^[5], 因而引起广泛重视。Grassie 等人研究了几种 α -取代聚丙烯腈的热解行为^[6]。而主链含苯环的这类聚合物尚报道较少。如在聚丙烯腈主链上引入苯环, 聚合物的性能及热解情况如何? 是值得研究的课题。

我们参考文献报道的苯乙腈与二氯甲烷的相转移反应, 进行了对苯二乙腈与二氯甲烷的类似反应, 合成了一种新的聚合物聚 $[\alpha, \gamma$ -二氰基对苯三亚甲基] (PCPTM)。该聚合物具有次苯基乙腈和丙烯腈的交替结构, 用自由基聚合方法难以得到。



* 1990年6月16日收到

实 验 部 分

1. 原料

对苯二乙腈参考文献^[6]制备 (mp 97—98℃)、二氯甲烷 (AR) 用前按文献[9]方法处理、苄基三乙氯化铵 (BTEAC) 自制 (mp 185—186℃)。其余试剂按常规方法纯化。

2. PCPTM 的合成

1.0g (6.4×10^{-3} mol/l) 对苯二乙腈, 10ml 二氯甲烷, 0.01g BTEAC 置于反应瓶中, 搅拌下滴加 50% 氢氧化钠水溶液 5ml, 体系呈蓝紫色。35—40℃ 反应 4 小时, 得一黑紫色糊状体。盐酸中和、大量水洗、少量甲醇洗后在提取器中用丙酮回流至回流液无色。50℃ 真空干燥后, 得一不溶不熔的浅棕色固体 0.95g, 产率 84%。元素分析 ($C_{11}H_8N_2$)_n·CH₂Cl₂ 按 [I'] 式 $n = 10$, 理论值 C 75.5; H 4.65; N 15.9; Cl 4.02; 实验值 C 74.0; H 4.54; N 14.3; Cl 3.20。

3. PCPTM 的水解

0.5g PCPTM, 用 10ml 70% 硫酸于 150℃ 加热 6 小时, 后处理后得咖啡色固体 0.5g, 产物中可能同时有羧酸、酸酐、酰胺和未反应的氰基。如按完全转化的羧酸计算, 元素分析, 理论值 C 62.1; H 4.75; 实验值 C 63.3; H 3.92; N 1.52。

4. PCPTM 的热处理

空气条件下 PCPTM 在管式电炉中 250—400℃ 加热两小时, 得棕褐色固体, 分别进行 IR、EPR、TGA 和电性能测试。

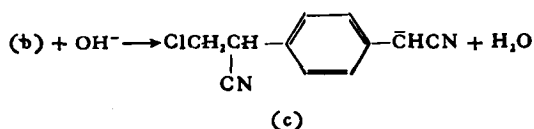
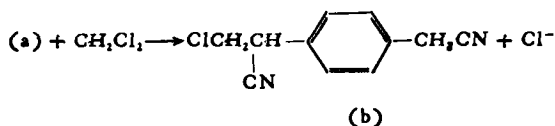
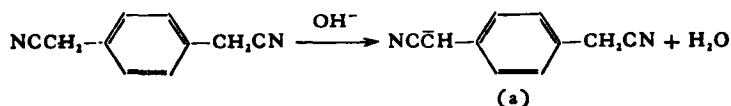
5. 仪器

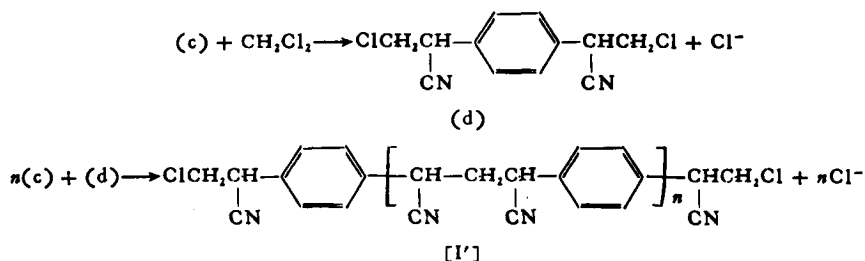
意大利 1106 元素分析仪、美国 Nicolet 170-SX FI 红外光谱仪、美国 Dupont-1090 热分析仪、国产 CGZ-17B 电阻测定仪和西德 ES-200D 顺磁共振仪。

结 果 与 讨 论

1. PCPTM 的反应机理与端基的确定

参考模型化合物苯乙腈合成 DPGN 的反应机理^[7], 提出了 PCPTM 的生成历程:





可以看出该反应始终是以氯原子作为末端的。相转移催化剂将 Q^+OH^- 带进有机相, 又将 Q^+Cl^- 带回水相, 使中间体 (c) 和 (d) 得以生成。对 PCPTM 的元素分析表明含氯 3—9%、红外光谱在 558cm^{-1} 处有中等强度 (C—Cl) 特征吸收 (图 1(1)), 支持了上述机理和端基结构。

2. 烷基卤代物对反应的影响

作者曾试图通过改换所用的卤代烷来改变产物的结构。实验中分别用三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷和 1, 1, 2, 2-四氯乙烷进行类似反应。其中在三氯甲烷参与的反应中得到一个棕褐色固体, 其元素分析和红外光谱均与 [I] 类似, 不同之处是红外光谱的氰基峰变宽, 且位移向 2174cm^{-1} , 说明氰基处于共轭结构中, 这可能是在碱性条件下, 消除了氯化氢所致。而对于二氯甲烷和四氯乙烷的反应, 均得不到聚合产物, 分析结果仍是对苯二乙腈。这一结果与 Makosza 提出的苯乙腈类似反应一致^[7]。进一步表明: 对苯二乙腈与其模型化合物的反应机理是相似的。

3. 溶剂对反应的影响

在 PCPTM 合成中, 考虑到反应物之一是固体, 须选择适当有机溶剂。我们在反应物等摩尔时, 分别采用硝基苯和二甲基亚砜作溶剂, 所得结果如表 1。

由表 1 结果看出: 当存在其它溶剂时, 所得 PCPTM 的收率及由元素分析结果表明 PCPTM 的聚合度均有所降低。这可能是由于其它有机溶剂的加入, 降低了体系中二氯甲烷的浓度, 使反应过程中生成的中间体 (b) 和 (d) 也相应减少, 因而降低了它们之间的反应几率, 导致产率和聚合度均有所降低。

根据聚合度与元素组成值的变化关系 (表 2) 可以看出; 随着聚合度 n 的增大, 组成中

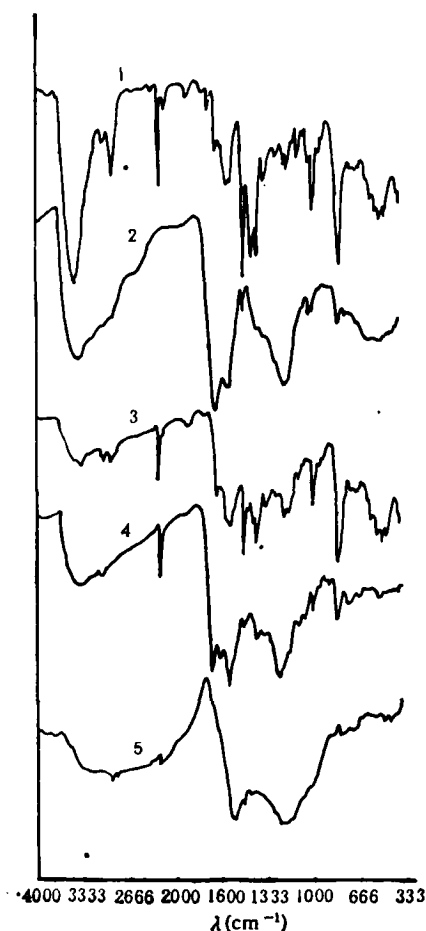


图 1 聚合物的红外光谱

谱线 1, 2, 3, 4 和 5 分别为聚合物 [I]、
[II], [III], [III₁] 和 [III₂]

表 1 溶剂对反应产物的影响

溶剂	用量(ml)	产物外观	产率(%)	元 素 分 析			
				C	H	N	Cl
PhNO ₂	10	红棕	43	70.7	3.56	10.8	8.43
DMSO	10	棕	65	68.5	4.67	11.6	9.62
DMSO	5	土黄	70	70.5	4.28	12.5	6.38
CH ₂ Cl ₂	5						
CH ₂ Cl ₂	10	浅棕	84	74.0	4.54	14.3	3.20

表 2 PCPTM 的聚合度与元素组成*

聚合度 n	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
1	58.9	3.77	10.6	26.8
2	66.5	4.15	12.9	16.4
4	71.8	4.42	14.0	9.23
8	74.9	4.58	15.5	4.93
10	75.6	4.65	15.8	4.02
12	76.1	4.65	15.9	3.36
15	76.5	4.66	16.0	2.70

* 按 [I'] 式计算

各元素的含量变化幅度较大,当 $n > 10$ 后变化幅度减小,由于聚合物端基的影响和高分子的多分散性,在聚合度不大时组成的变化使元素分析较难接近理论值^[10],加之随反应程度增加,聚合物析出,反应成为非均相,因而所得产物的聚合度不高。根据元素分析结果和表 2 聚合度关系推算,所得 PCPTM 的平均聚合度 $\bar{n}$ 值在 10 左右。

4. PCPTM 的红外分析

聚合物的红外光谱见图 1; 聚合物[I]的红外光谱表明了 3050cm^{-1} (Ar—H)、 2932cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$)、 2243cm^{-1} ($-\text{CN}$)、 $1620-1606\text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$)、 1512cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)、 1447cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$)、 835cm^{-1} (1,4-苯环取代)和 558cm^{-1} ($-\text{Cl}$) 的特征吸收峰。与文献报道的模型化合物 DPGN 的红外光谱 3030 、 2941 、 2247 、 1613 、 1504 和 1445cm^{-1} 主要特征吸收峰相近^[11]。也与聚 [α -苯基丙烯腈]的主要红外吸收谱带相似^[6]。表明了前述聚合物 PCPTM 的结构特征。

酸性条件下水解产物 [II] 的红外光谱表明;原来 [I] 中 2243cm^{-1} ($-\text{CN}$) 已基本消失。在 1705 和 1217cm^{-1} 分别产生 $>\text{C}=\text{O}$ 和 $(-\text{C}-\text{O}-)$ 特征吸收(图 1(2))。说明 [I] 中大部分氰基已水解为相应的羰基,也与元素分析含氮量的值大幅度降低相吻合。

在 250 、 300 和 400°C 加热聚合物[I],分别得到热解产物 [III₁]、[III₂] 和 [III₃]。产物的颜色随热解温度的提高而加深,红外光谱也趋于简单化。氰基峰逐渐减弱,位置也由原来 2243cm^{-1} 分别移至 2241cm^{-1} 、 2227 和 2214cm^{-1} ,并出现了 $1605-1608\text{cm}^{-1}$ ($-\text{C}=\text{N}-$)和 $1405-1421\text{cm}^{-1}$ ($=\text{C}-\text{N}=\text{C}$) 的特征吸收(图 1(3)、(4)和(5))。这是聚合物中氰基热解环化的重要标志^[12]。说明了 PCPTM 在热处理时氰基参与了环化,并产生

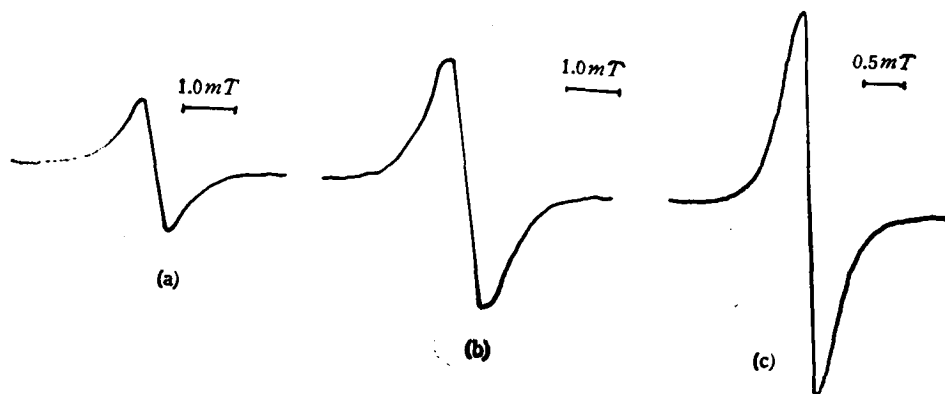


图2 热解产物的 EPR 谱图

(a), (b) 和 (c) 分别为聚合物 [III₁], [III₂] 和 [III₃]

表3 热解产物的性质

聚合物	热解温度 (°C)	外 观	g-值	线 宽 (mT)	TGA(起终) (°C)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
[III ₁]	250	棕	2.00303	0.655	345	$>10^{10}$
[III ₂]	300	褐	2.00307	0.896	355	8.66×10^{10}
[III ₃]	400	黑	2.00306	0.475	408	4.75×10^7

了相应的共轭结构。由于热解产物可溶性差,难以对其结构的确认,本文试图从热性能、电性能及顺磁共振的研究分析热解产物环化的可能性。

5. 热解产物的性质

Grassie 认为;含氰基的聚合物发生热解,产物的颜色变化是判断形成共轭环化结构的重要证据^[3]。随着加热温度升高,热解产物的色泽不断变黑。EPR 技术也是确定共轭高分子的有力工具。对聚合物 [III] 分别进行了 EPR、TGA 和电性能测定。聚合物 [I] 无明显 EPR 信号,而将不同温度下所得的热解产物在等量样品条件下进行测试,均表现出较强的 EPR 信号。其峰强度随加热温度提高而增加,其中样品 [III₃] 是在仪器调制幅度降低 5 倍条件下测定的 (图 2)。它们的 g 值及线宽见表 3。

考虑到聚合物 PCPTM 及其热解产物的热稳定性,进行了 TGA 测试,结果表明:不同温度下热解产物的起始分解温度均比聚合物 [I] 的起始分解温度要高 (图 3)。也比一般的聚丙烯腈起始分解温度 (250°C 左右) 高。同时,热解产物的起始分解温度也随热处理

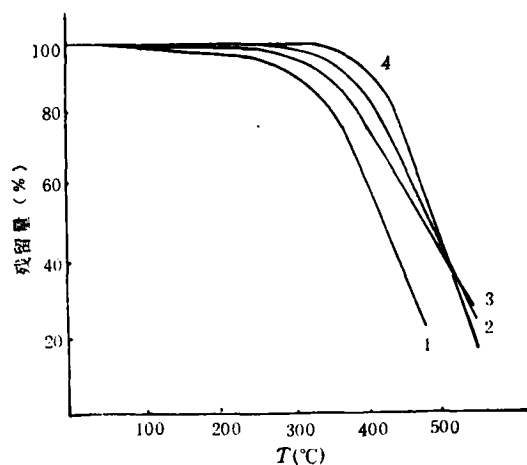


图3 聚合物的 TGA 图

曲线 1、2、3 和 4 分别为聚合物 [I]、[III₁]、[III₂] 和 [III₃]

的温度增高而增高。这一结果说明;在聚合物主链上引入苯环后,可使聚合物的耐热性有所提高。符合该类聚合物的一般结论。同时也表明;热处理温度越高,热解程度越大,即环化越完全,产物的耐热性也较高。图 3 表明了聚合物的 TGA 谱图。对不同温度下热解产物进行了电性能测定,表明室温下的电阻率在 10^{10} — $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。其值随热处理温度的升高而降低,也表明了共轭环化程度的增加,其中聚合物[III₃]的半导性较为显著。

参 考 文 献

- [1] Tanimoto S., *J. Syn. Org. Chem. Japan.*, 1968, 26, 849
- [2] Daoydov B. E., Krentsel B. A., *Adv. Polym. Sci.*, 1977, 25, 1
- [3] Grassie N., McNeill J. C., *J. Polym. Sci.*, 1958, 30, 37, 1959, 39, 211
- [4] Grassie N., McGuchan R., *Eur. Polym. J.*, 1970, 6, 1277; 1971, 7, 1091
- [5] 王德禧、崔大源、罗伯良、王秀岗、吴人洁, *高分子通讯*, 1984, 1, 1
- [6] Grassie N., McGuchan R., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 243
- [7] Makosza M., Seraflnowa B., *Rocz. Chem.*, 1966, 40, 1647
- [8] Farthing A. C., *Makromol. Chem.*, 1959, 32, 1
- [9] 韩广旬、赵树伟、李述文编译“有机制备化学手册”(上册), 化学工业出版社 1980, P. 108
- [10] Marvel C. S., Hill H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 78, 4819; 1959, 87, 2668
- [11] Sackmann G., Funke W., *Makromol. Chem.*, 1969, 123, 4
- [12] Silverstain R. M., Easer G. C., Morrill T. C., “Spectrometric Identification of Organic Compound” 3rd ed, John Wiley, New York, 1974, p110
- [13] Grassie N., McGuchan R., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 257

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF POLY (α, γ' -DICYANO-P-PHENYLENE TRIMETHYLENE) BY PHASE TRANSFER REACTION AND ITS BEHAVIOR OF PYROLYTIC PRODUCT

LI Zhaolong

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, Post code: 730000)

YE Shibei

(Suzhou Railway Teachers Training College, Suzhou, Post code: 215001)

ABSTRACT

The phase transfer reaction of 1,4-benzene-diacetonitrile with dichloromethane in the presence of benzyltriethylammonium chloride have been studied. Poly (α, α' -dicyano-p-phenylene trimethylene) (I), a new polymer, was obtained with 84% yield. The hydrolyzed product (II) was given by treating (I) with 70% sulfuric acid solution. The deep-colour resin (III₁), (III₂) and (III₃) were resulted from pyrolysis of (I) under the air condition at 250, 300 and 400°C respectively. (III₁)—(III₃) exhibited excellent electronic properties, thermostability and strong EPR signals. Their electric resistivity at room temperature, thermal decomposition temperature (TGA) and corresponding g-value, line-width of EPR are 10^{10} — $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 345—408°C and 2.00303—2.00307, 0.475—0.896 mT respectively. They are recognized as a conjugated polymer.

Key words Phase transfer reaction, Poly(α, γ' -dicyano-p-phenylene trimethylene), Synthesis, Pyrolysis