

腈类絡合物的聚合作用

李曼孚 邓云祥 潘正堯 王海華*

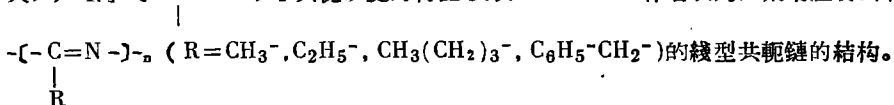
(化学系)

摘 要

本文研究了一种新的聚合方法——絡合物的聚合反应。用乙腈、丙腈、戊腈与苯乙腈的氯化鋅絡合物在140°—350°C和无湿气与无氧气的条件下进行了聚合，得到了相应的聚合物；聚合物产率与分子量均随聚合温度(140—320°C)的升高和时间(1—20小时)的延长而增大。发现四种腈聚合产率随温度(或时间)升高的增长速率不同，而同一种腈聚合物产率与分子量对聚合温度(或时间)的关系亦表现出很不相同的规律。以此讨论了单体的聚合活性，其顺序为：乙腈>苯乙腈>丙腈>戊腈。但在250°C以上，苯乙腈的聚合速率最大，作者认为是在实验条件下，它对 α -氢转移引发的聚合机理最有效的缘故。

根据腈—氯化鋅絡合物本身及其聚合反应研究的初步结果，作者认为是絡合物的聚合，其聚合活化能比较低；同时讨论了氯化鋅在絡合聚合中的作用，以及对腈类絡合物的聚合机理提出了初步的设想，认为可能是按 α -氢转移的逐步聚合机理进行的。

聚合物的红外分析结果表明，腈类化合物的腈基的特征吸收 2250Cm^{-1} 在聚合中消失，产生了 $[-\text{C}=\text{N}-]_n$ 共轭双键的特征吸收 1610Cm^{-1} 。作者认为，聚腈主要具有



它们具有较高的热稳定性，热分解温度在300°C以上；样品的室温电阻率 10^9-10^{12} 欧姆·厘米，热激活能在0.70—1.46电子伏，其电阻率与温度符合 $\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{2KT}}$ 的指数关系；同时，样品给出电子顺磁共振信号，其吸收为 $10^{16}-10^{18}$ 顺磁粒子/克，证明聚腈具有半导体性能。此外，讨论了聚腈的比浓粘度(η_{sp}/c)与浓度关系的“反常”，作者认为，“反常”现象的出现可能与腈类絡合物的聚合机理有联系。

本文于1965年5月22日收到。

* 参加部分实验工作的尚有黄月娥、祁建生、李德英、李玉莲、刘始华、侯义正等同志。

提 要

由腈类化合物聚合生成主鏈含碳氮共軛体系聚合物的工作还很少。我們的工作包括两大部分：(1) 通过腈类氯化鋅絡合物分解反应热力学的研究，考察了腈类聚合反应的某些热力学性质^[12]。(2) 聚合反应动力学的研究。本文报导腈类絡合聚合作用的主要特点，聚合的一般規律，以及对产物进行紅外分析与物理性能测定的主要結果。对聚合机理提出了初步的設想。

引 言

由于共軛聚合物具有較高的热稳定性、耐輻射与特殊的电磁性能，近年来国际上对它們进行了广泛的研究，而且已經取得了一定的成就^[1-5]。然而，由腈类化合物聚合生成主鏈含有碳氮共軛双鍵的聚合物的工作尙属不多。文献上見到的有：卡尔金(Каргин)等^[6]以乙腈、丙腈、苯甲腈与氯化鋅等卤化物生成絡合物实现了聚合；此外，岡村、Табага、Deichert、刘有成与呂繩青等分別以不同的引发方法使乙腈、丙腈、异丁腈、苯腈与丙烯腈等进行聚合，得到了主鏈含碳氮共軛体系的聚合物^[7-11]。除了卡尔金等对腈类絡合物聚合反应提出一些热力学假設之外，其余無論是腈类聚合反应的一般規律，或者是聚合反应的机理，都未見有詳細的报导。我們研究了作为直接合成聚腈的一个新型的聚合方法——絡合聚合反应。

通过研究腈类絡合物的聚合反应，一方面可以对目前有关的一些假設进行討論^[12]，有助于了解一大类型聚合反应(如腈类絡合聚合等)的理論根据^[6]，另一方面又可以与形成共軛体系聚合物的聚合規律相联系。本文較詳細的考察了飽和腈类化合物(乙腈、丙腈、戊腈与苯乙腈)絡合聚合反应的一般規律，以及絡合剂($ZnCl_2$)在聚合反应中的作用；并在此基础上，对聚合机理提出了初步的設想。同时报导在聚腈的物理化学性质方面研究的一些主要結果。

实 驗 部 分

I. 試剂

$ZnCl_2$: A.R., 盐酸:A.R., 濃硫酸: G.R., 乙腈德国制品, $n_D^{19^\circ} = 1.3445$, B.P. 31.5°C; 丙腈: 德国制品, $n_D^{15^\circ} = 1.3684$, B.P. 97-98°C; 苯乙腈: BDH 試剂, $n_D^{19^\circ} = 1.5213$; 戊腈: 自制, 无色透明, $n_D^{15^\circ} = 1.4002$, B.P. 141.5°C (文献 $n_D^{15^\circ} = 1.3991$, B.P. 141.2-141.6°C); 腈使用前均用金屬鈣干燥。

II. 实验操作

- (1) 腈类氯化鋅絡合物的聚合反应: 把在安瓿中制得的无水氯化鋅在真空下与干燥过的腈絡合, 然后控制适当的真空度将过量的腈除掉, 得到一定組成比 ($ZnCl_2 \cdot 2RCN$ 或 $ZnCl_2 \cdot RCN^{(12)}$) 的絡合物, 把盛有絡合物 (約 3.5—4.0 克) 的安瓿置于柱状电炉或小压力釜中加热聚合, 聚合结束后, 把产物研碎, 用濃氨水浸漬, 然后进行离心沉降分离, 用氨水洗到沒有 Zn^{2+} (用 $(NH_4)_2(Hg(CNS)_4)$ 法檢驗) 为止, 再用蒸餾水洗滌数次, 最后在 $60 \pm 5^\circ C$ 真空干燥至恒重, 求出产率。其中有部分聚合物的純化采用丙酮溶解, 再用稀盐酸或濃氨水沉淀的方法 (表一注明)。同时, 进行了 $ZnCl_2 \cdot 2CH_3CN$ 絡合物 (用量 3—4 克) 在 $140—180^\circ C$ 之間聚合的低轉化率的研究, 实验采用低聚物不进行分离, 加进过量单体置換低聚物, 然后抽走过剩单体至恒重, 增加的重量就是低聚体的重量。
- (2) 少量氯化鋅与无氯化鋅存在下, 单体 (約 3 克) 于无氧气与无湿气的安瓿中进行热聚合試驗。
- (3) 聚合物的紅外光譜分析: 全部光譜均在 UR-10 型双光束紅外分光光度計上測量; 記錄波数为 $700—5000 \text{ 厘米}^{-1}$ 。
- (4) 聚合物粘度的測定: $1.5—2.0 \text{ 克}/100 \text{ ml}$ 濃度的聚腈硫酸溶液在 $20 \pm 0.02^\circ C$ 的恒温槽中, 用 Ubbelohde 式粘度計进行測定。
- (5) 聚合物的热失重分析: 在热电光天平 (感量 0.0003 克) 上連續升溫 ($5—6^\circ C/\text{分鐘}$) 的条件下, 記錄不同温度下样品的失重。
- (6) 聚合物电阻率的測定: 取干燥过的粉末状样品, 在油压机上于一定温度与压力下热压 20 分鐘, 得到一定大小、厚度均匀的圓餅。在干燥空气中用 GD61 型高阻計連續升溫測定样品的体积电阻。
- (7) 聚合物电子順磁共振的測量: 在微波波譜儀上进行。

結果和討論

乙腈、丙腈、戊腈、苯乙腈的氯化鋅絡合物在不同条件下聚合的部分結果列于表 1—2 和图 2—9 中。聚合产物进行了紅外光譜分析 (见图 1, 10, 11); 結果 (图 1) 表明腈基 ($-C \equiv N$) 在聚合中消失 ($-C \equiv N$ 的特征吸收 2250 cm^{-1} ^[14] 消失), 同时生成了碳氮共軛体系 (显出 $-[C=N-]$, 共軛双鍵的特征吸收 1610 cm^{-1} ^[15])。

(一) 影响聚合反应的因素

(1) 聚合温度与单体結構的影响。

如表 1 和图 2 所示, 在 $320^\circ C$ 以下, 上述各聚合物的比濃粘度 (η_{sp}/c) 或特征粘度 ($[\eta]$) 均随温度的升高而增大, 顏色均相应的由淺变深, 即由黃棕色 \rightarrow 棕褐色 \rightarrow 黑

棕色甚至黑色，溶解性也随之缓慢地变差。表明聚合物的分子量随温度的升高而增大，表现出不同于烯烃的自由基聚合，而近似于某些作者报导的炔属烃的热聚合规律^[16]。

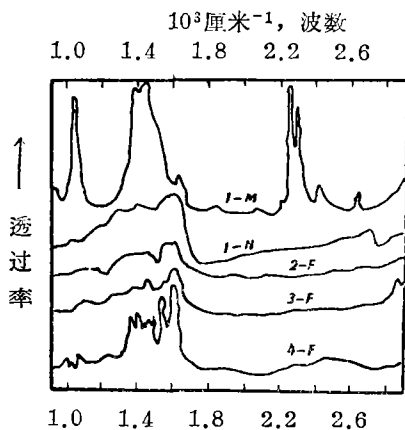


图1 腈基在聚合中消失和 $\text{C}=\text{N}$ 共轭双键的产生。1-M: 乙腈单体; 1-N: 聚乙腈Nujol法; 2-F, 3-F, 4-F 分别为聚丙烯腈, 聚戊腈, 聚苯乙腈 CHCl_3 溶液法。

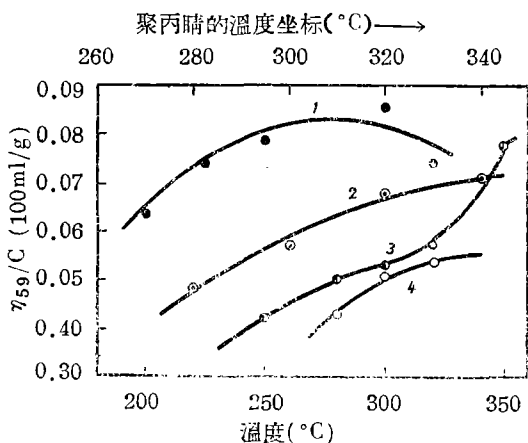


图2 聚合物比浓粘度与聚合温度的关系

- 1 聚乙腈(14小时);
- 2 聚丙烯腈(14小时);
- 3 聚苯乙腈(8小时);
- 4 聚戊腈(20小时)

从图 3 可以看到温度对聚合物产率的影响：在 320°C 以下，聚合物产率均随温度的升高而增大。但高于 320°C，产率开始下降，这是由于聚合产物在高温时发生分解所引起的。因所得腈的聚合物均在 300—320°C 左右明显分解（见图 13）。此外，高温时反应，体系中是否逆反应速度大于正反应速度，部分短链大分子发生解聚，因而使产率降低，也是值得考虑的。

分析表 1 和图 3 可以看出，聚合温度对产率的影响，不同的腈很不相同：

(1) 不同腈在同温度同时间下，彼此产率相差很大，表现出苯乙腈 > 乙腈 > 丙腈 > 戊腈（比较表 1 中的编号 30, 8, 16 与 21）。(2) 不同腈的聚合产率随温度（在一定温度范围内，下同）升高的增长速率不同，表现出乙腈 \approx 丙腈 \approx 戊腈 > 苯乙腈。(1) 和 (2) 的顺序不同，表明单

体的不同结构对于它们的聚合活性有不同的影响。乙腈由于 CH_3 -基的超共轭效应、使 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的活性增高；丙腈与戊腈的 CH_3-CH_2- 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ 对 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的影响稍弱，活性较低，但相差不致很大，即反应活化能相似。若粗略地看做聚

合反应速度 \propto 速度常数 $(K) \propto \frac{\text{产率}}{\text{时间}}$ ，则由 $K = A e^{-\frac{4E}{RT}}$ (K 为速度常数) 推测，

应该有 $\log(\text{产率}/\text{时间}) \propto \log K = \text{常数} - \frac{4E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$ ， $\log(\text{产率}/\text{时间})$ 对 $\frac{1}{T}$ 作

图应成直线，其斜率大小应该相似。实验结果基本上符合这种推测（见图 4），反应的活化能（即表现活化能）相近。它们的截距之差，反映了位阻因子大小不同，明显的戊腈 > 丙腈 > 乙腈，这种现象是合理的，因为戊腈的烷基最大，因而空间位阻也最大。由乙腈—氯化锌络合物聚合低转化率（转化率 6% 以下）的研究结果（见图 5），求得乙腈络合物聚合反应的总活化能 $4E = 11.9$ 千卡/克分子（实验误差 5%（平均值））。由此可知，腈类络合聚合反应的活化能较低。

从图 3 可以看到到达一定温度 (250°C) 之后，苯乙腈起始的聚合速度很大。其原因可以设想为起始反应活化能较小，引发中心数目较多，因而大部分单体很快的转变为二、三聚体，然后缓慢地进行低聚体之间的反应。苯乙腈的聚合现象比较大的区别于乙腈、丙腈与戊腈，这与聚合机理有关（参看聚合机理讨论）。

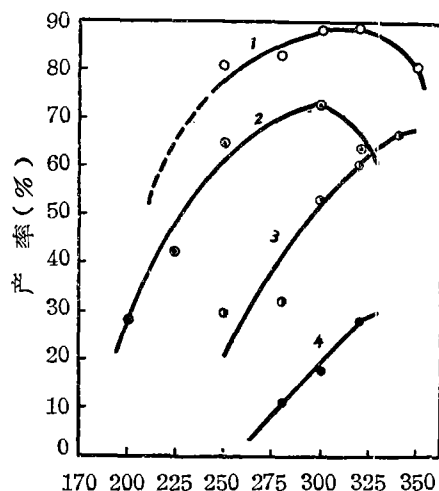


图 3 聚合物产率与聚合温度的关系

- 1 聚苯乙腈 (8 小时)
- 2 聚乙腈 (14 小时)
- 3 聚丙腈 (20 小时)
- 4 聚戊腈 (20 小时)

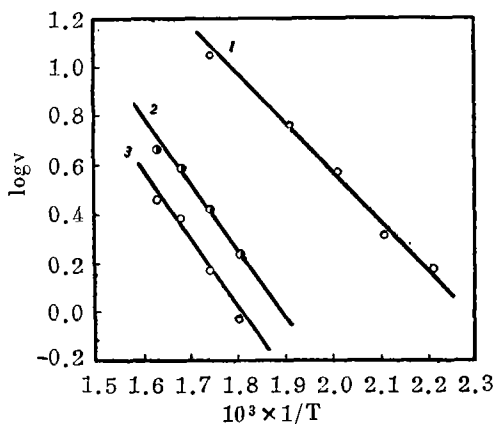


图4 $\log v$ 与聚合温度的关系 ($\log v = \log(\text{产率}/\text{时间}) + \text{常数}$, v 为平均速度)

1. 聚乙腈; 2. 聚丙腈; 3. 聚戊腈。

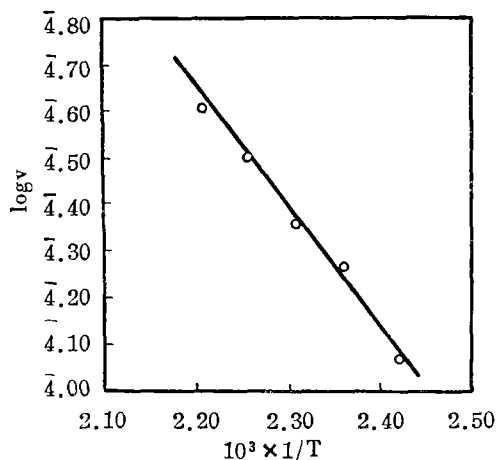


图5 在低转化率下, $\log v$ 与聚合温度的关系 [v 为平均速度, $\log v = \log(\text{转化率}/\text{时间}) + \text{常数}$]

(2) 聚合时间的影响。

聚合时间(1—20小时)对聚合物产率和分子量的影响,总的是时间延长则产率和分子量随着增大(见图6,7)。但从现有的实验结果看来,其影响的大小,因素较为复杂,其中单体本身结构的影响很大。考察时间对苯乙腈与戊腈聚合反应的影响(见图8,9),可以证明这一点。时间的延长对苯乙腈的聚合产率影响很小,而在

較高溫度(300°C以上)时,随着時間的延长,产率还有下降的趋势,但 η_{sp}/c 却随時間的延长而緩慢平稳地增大(见图8曲綫(4))、因为它在較短時間內已大部分轉化为低聚体,時間的延长主要发生分子間的結合反应。显然,活化能决定苯乙腈的聚合速度常数,而且起始反应活化能又比較低,因此当时間超过某一不很大的值之后,它将对产率和分子量大小的影响不太明显,但对两者的影响有所不同(比較图8的(2)(4)),因为比較庞大的分子之間在粘稠介質中进行反应往往需要較长的時間。对于戊腈来說,单体的位阻因子相当大,显著的影响反应速度常数,減慢了平衡到达的时间,因而随着時間的延长,产率和分子量都增大(见图9)。

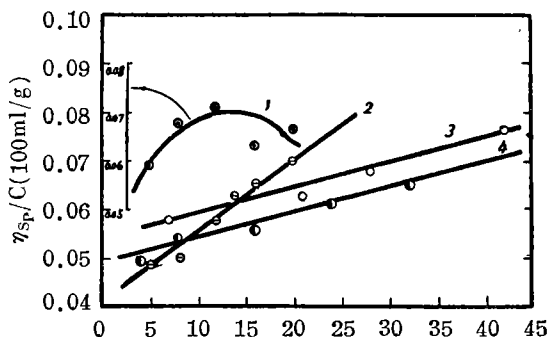


图 6 聚合物比浓粘度与聚合時間的关系

1. 聚丙腈(320°C); 2. 聚戊腈(320°C);
3. 聚乙腈(200°C); 4. 聚苯乙腈(320°C)。

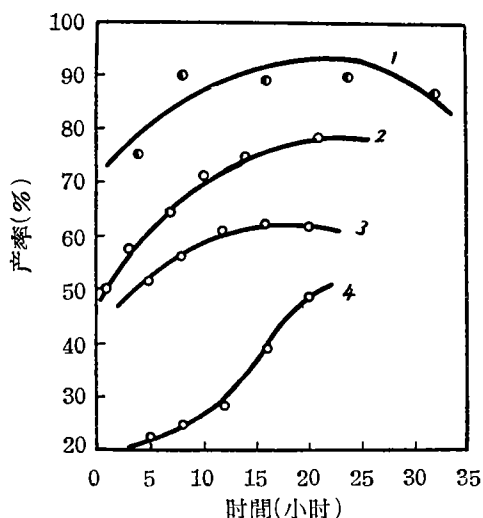


图 7 聚合物产率与聚合時間的关系。

1. 聚苯乙腈(320°C); 2. 聚乙腈(250°C);
3. 聚丙腈(320°C); 4. 聚戊腈(320°C)。

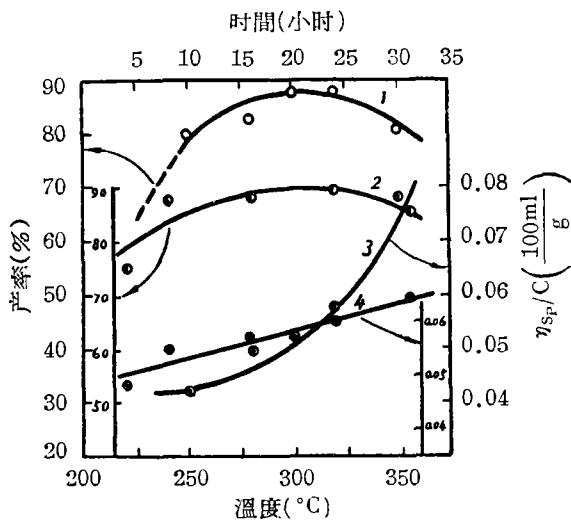


图8 聚苯乙烯产率 η_{sp}/C 与聚合时间温度的关系
 1,3 分别为产率、 η_{sp}/C 与温度的关系(8小时);
 2,4 分别为产率、 η_{sp}/C 与时间的关系(320°C)。

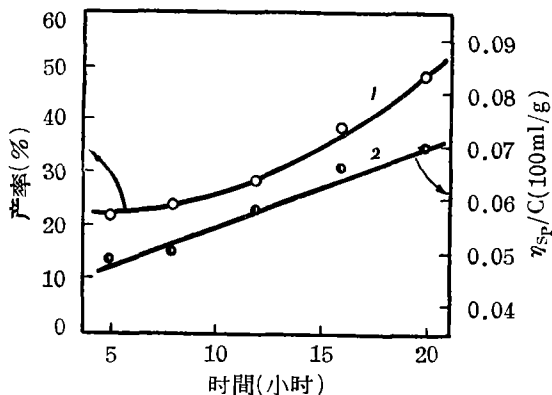


图9 聚戊腈产率(1)、 η_{sp}/C (2)与聚合时间的关系(聚合温度°C)

时间对聚合反应的影响，除与单体结构有关之外，与聚合温度也有密切的关系。一般地说，如果聚合温度较低，则反应时间有着较大的影响。若聚合温度较高时，无论对聚合物产率或是分子量的影响，聚合时间与温度相比，时间的延长成为次要的因素。不过，相比之下，它对分子量的影响比对产率的影响要明显些，苯乙烯的聚合结果（图8）明显地证明了这一点。

(3) 络合剂($ZnCl_2$ 等)在聚合中的作用。

在我們的另一个工作中^[12]，曾以热力学函数对卡尔金等^[6]关于腈类絡合聚合反应的热力学假設提出了怀疑。可是， $ZnCl_2$ 等絡合剂到底起着怎么样的作用呢？为了探討这一問題，我們研究了少量 $ZnCl_2$ 与无 $ZnCl_2$ 存在下乙腈热聚合的試驗，結果见表 2。

初步設想，腈类要聚合成为較大分子量的聚合物：(1)必須有足够活潑的反應中心，而且在鏈增长过程中仍能保持其活性；(2)避免环化生成三聚体^[17]。关于輻射引发生成聚合物的原因，Семенов 認為可能是輻射能量易在共軛化合物上集中^[18]，引起开环聚合生成分子量較大的聚合物。

表 2. 少量氯化鋅与无氯化鋅存在下乙腈热聚合的結果

編 号	氯化鋅对乙腈 的百分含量(%)	聚 合 条 件		反应結果現象观察	备 注
		溫度(°C)	時間(小时)		
1	10	200	7	单体仍为无色透明清液	在小压力釜 (加 $NaHCO_3$)中加热
2	5	250	7	同上	同上
3	无	200	4	同上	同上
4	无	250	6	同上	同上
5	无	300	4	同上	同上
6	无	350	4	在加热过程安瓿已炸掉	同上

实验結果(表 2)表明，在腈类絡合物的聚合反应中，氯化鋅不是起一般的催化作用。作者認為氯化鋅等絡合剂的主要作用是：(1) $ZnCl_2$ 与 RCN 形成絡合物，改变了基腈 π -键的电子結構，使腈基的反应活性增大，有利于聚合反应的进行。(2)絡合物分子作为一个反应单元参加反应[究研結果^[12]确定，乙腈絡合物的热分解活化能(平均为 14—16 千卡/克分子)大于聚合活化能(11.9 千卡/克分子)，这样，由于空間阻挡的作用就大大地减少了生成环状三聚体的可能性。总之，氯化鋅等卤化物起着这样的作用：使单体——聚合物体系的化学平衡能够向着生成聚合物的方向移动。

(二) 关于絡合聚合反应的討論

綜合全部实验結果，可以看到腈类絡合聚合有两个主要特点：第一、是絡合物的聚合，也即絡合物分子作为反应单元参加反应。乙腈在少量氯化鋅或无氯化鋅存在下，于封管中 300°C 以下不发生聚合反应，以及絡合物的热分解活化能大于聚合活化能都証明了这一点。絡合聚合的第二个特点是：聚合过程的复杂性。根据腈的聚合产物(中間体)具有共軛体系的特点，为了制备較大分子量的聚合物，提高反应溫度保証反应中心有足够的活性是必須的^[16]。但是，高温时聚合体系便产生了几种互相竞争的反应，聚合、环化、支化、氧化和裂解等反应均可能同时发生。事实上，在較高温度制备聚腈时，发现聚合物粘度降低，以及紅外光譜分析証明有环

狀均三嗪衍生物與聚合物混合存在(見圖10, 1410或1560 cm^{-1} 處為2,4,6-三取代基1,3,5均三嗪衍生物的紅外特征吸收^[19], 此物溶于 CCl_4)。同時紅外分析也發現有極少量的 $\text{C}=\text{O}$ 鍵存在。雖然, 在高溫時, 絡合聚合過程比較複雜, 但是在320°C以下, 聚合作用畢竟是主要的, 其特點是聚合活化能比較低, 聚合溫度、時間及單體結構的不同對聚合反應都有很大的影響。

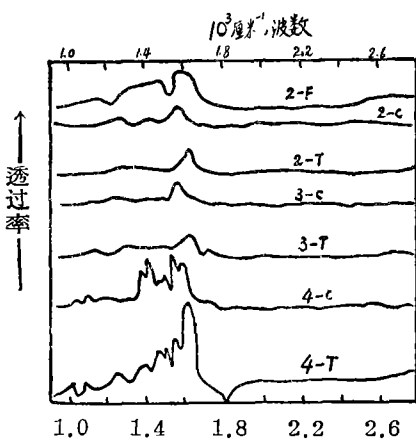


圖10 環狀均三嗪衍生物的紅外特征吸收

2-C, 3-C, 4-C—分別為聚丙脲、聚戊脲和聚苯乙脲的 CCl_4 抽提液;
2-T, 3-T, 4-T—分別為上述聚合物的 CCl_4 抽提後殘渣溶于 CHCl_3 法。

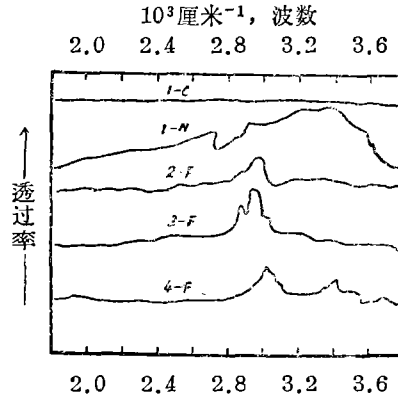


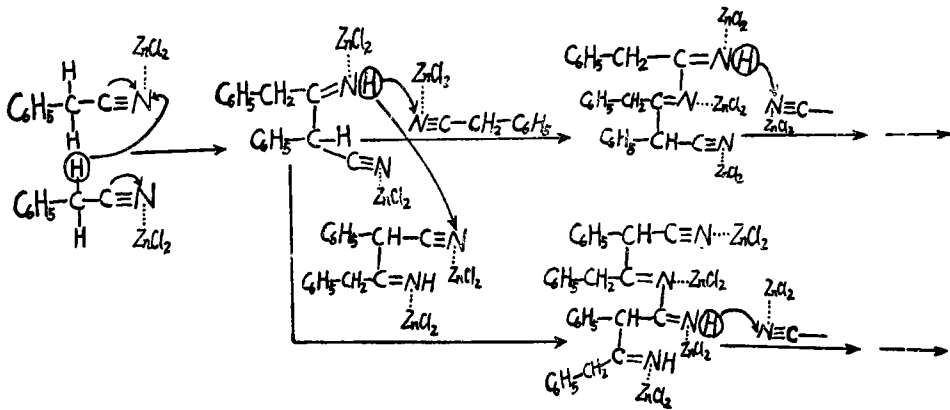
圖11 $=\text{NH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ 的紅外特征吸收

1-C—聚乙脲 CCl_4 抽提液;
1-N—聚乙脲Nujol法;
2-F, 3-F, 4-F—分別為聚丙脲、聚戊脲、聚苯乙脲 CHCl_3 溶液法。

尤其應該指出的是苯乙脲的聚合現象比較大的區別于乙脲、丙脲與戊脲。同時聚合物的紅外分析發現有 $=\text{NH}$ 基存在, 其中聚苯乙脲此基團的吸收最強(見圖11的4-F, 3376或3405 cm^{-1} 為 $=\text{NH}$ 基振動引起的特征吸收)。這樣, 我們設想, 脲類絡合物的聚合反應, 按 α -氫轉移進行引發是很可能的反應機理之一。為了進一步考察聚合的機理, 進行了加進少量外加物質對乙脲-氯化鋅絡合物聚合影響的試驗, 結果表明鹼、鹼金屬有機化合物對聚合作用的催化活性最大, 這與文獻^[17]中提到的鹼性試劑是脲類化合物發生 α -H轉移反應的有效催化劑的結果一致。

綜上所述, 我們認為, 脲類絡合物在140-320°C和无濕氣與無氧氣的條件下可能是按 α -氫轉移逐步引發的機理進行聚合的。例如, 苯乙脲-氯化鋅絡合物的聚合反應圖式設想如下: (見353頁)

根據高溫時脲類絡合物聚合的複雜性, 除了綫型鏈增長外, 可能還有環化、支化等副反應。大分子鏈增長到一定大小之後, 由於共軛效應的緣故(而且此時與 ZnCl_2 的絡合作用亦甚微弱了), 反應活性減低甚至消失, 而反應終止。



(苯乙腈—氯化锌络合物的聚合反应图式)

(三) 聚合物的物理化学性质

(1) 聚腈比浓粘度 (η_{sp}/C) 与浓度关系的“反常”。

实验表明，聚腈的 η_{sp}/C 与浓度的关系都表现出不同程度的“反常”现象（见图12）。根据报导，聚苯也有类似的现象^[20]。聚苯粘度的“反常”，Берлин等解释为：在浓度较大时，聚合物的棒状分子沿液体在毛细管内流动的方向发生缔合（叠合）作用，当浓度较小时，发生解缔合，大分子处于紊乱的分布，引起粘度骤然反常的增高，聚腈粘度“反常”的出现，我们没有作深入的研究，除了可能是Берлин等提出的原因之外，根据前面所设想的引发机理，聚合物带有不少的 =NH 基，在分子之间可能发生氢键缔合 $\left(\begin{matrix} \dots C=NH \\ \vdots \\ HN=C \dots \end{matrix} \right) \dots$ ，这样，当浓度较小时，氢键被破坏，引起粘度“反常”。

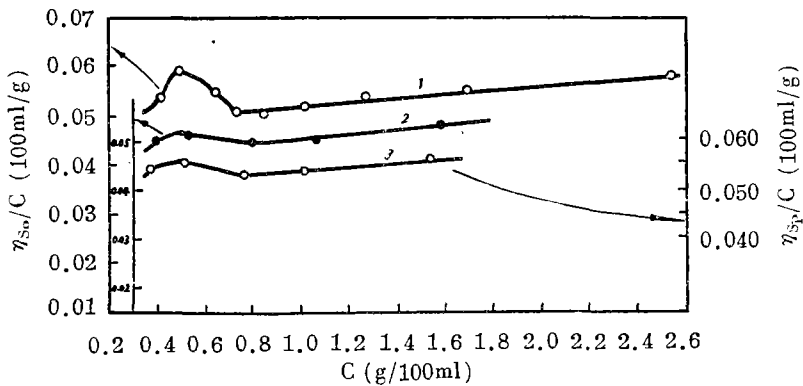


图12 浓度对聚苯乙腈比浓粘度的影响(粘度测定温度 $200 \pm 0.02^\circ\text{C}$)

聚合条件: 1— 300°C , 32小时; 2— 300°C , 8小时; 3— 300°C , 16小时。

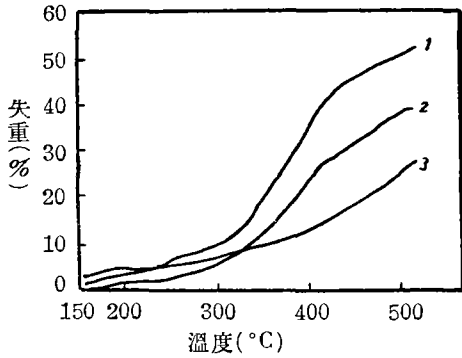


图13 聚丙烯腈的热失重曲线
 聚合条件：
 1—300°C, 16小时；
 2—300°C, 24小时；
 3—340°C, 20小时。

(2) 聚合物的热稳定性。

考察聚丙烯腈热失重分析的结果(图13), 可以看到制得的聚丙烯腈都表现出一般共轭聚合物所具有的较高的热稳定性, 与聚苯乙烯^[16]和聚苯^[20]的热稳定性相类似, 热分解温度均在300°C以上。

(3) 聚丙烯腈的半导体性与顺磁性。

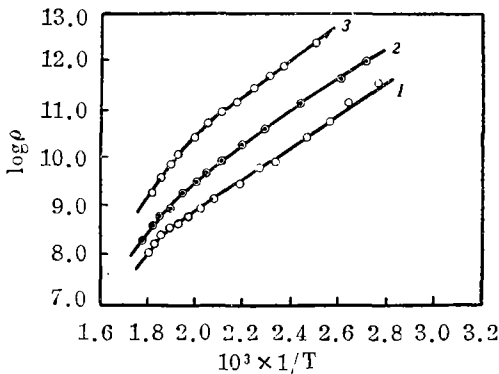


图14 聚丙烯腈的电阻率(ρ)与温度的关系
 聚合条件：
 1—300°C, 5小时；
 2—250°C, 7小时；
 3—225°C, 7小时。

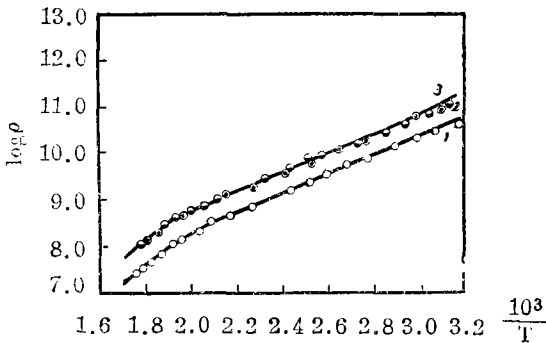


图15 聚丙烯腈的电阻率(ρ)与温度的关系
 聚合条件：
 1“○”—340°C, 14小时；
 2“●”—320°C, 14小时；
 3“⊙”—320°C, 8小时。

从图14, 15与表3的实验结果, 可以认为, 得到的聚合物可能共轭链不很长, 或者分子间的排列还欠规整, 因此, 样品的电阻率(ρ)较高, 禁带宽度(ΔE)较宽, 这是符合Popchiev^[21]、卡尔金^[1]与 Дулов^[22]等人的观点的。至于 $\log \rho - \frac{1}{T}$ 直线上折点的出现, 在许多人的工作[23, 24]中都有见到, 但还未见到详细的讨论, 作者对此也没有作进一步的研究。

尽管得到的聚合物电阻率较高, 但基于电阻率随温度有明显的指数依赖关系, 其温度系数为负, 以及样品的热激活能(ΔE_{σ})都在半导体材料的范围之内^[25], 同时, 样品给出电子顺磁共振信号(图16), 其顺磁吸收约为 10^{16} — 10^{18} 顺磁粒子/克。作者认为, 得到的聚晴仍为具有一定共轭链长的具有半导体性能的材料。

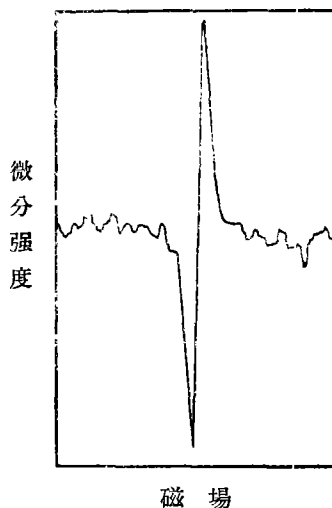


图16 聚苯乙晴(350°C, 8小时聚合)的电子顺磁共振谱

表3. 聚晴的电磁性能

聚合物	编号	聚合条件		ρ $\Omega \cdot \text{cm}$ 110°C	$\Delta E_{\sigma}(100-250^{\circ}\text{C})$ 电子伏	电子顺磁共 振信号*
		温度(°C)	时间(小时)			
聚乙晴	1	300	5	7.1×10^{10}	1.30	+
	2	250	7	4.9×10^{11}	1.42	—
	3	225	7	2.2×10^{12}	1.46	—
	4	250	1	1.0×10^{12}	1.03	—
	5	250	7	4.9×10^{11}	1.42	—
聚丙晴	6	340	14	3.6×10^9	0.79	—
	7	320	14	7.9×10^9	0.79	+
	8	320	8	9.3×10^9	0.76	+
聚戊晴	9	320	8	—	—	+
	10	320	5	—	—	+
聚苯乙晴	11	350	8	—	—	+

[注]: * — “+”表示样品给出电子顺磁共振信号, 其吸收约为 10^{16} — 10^{18} 顺磁粒子/克物质; “-”表示没有进行测量。

致謝：在本工作中，紅外光譜由本系楊景鵬同志代測；電子順磁共振譜承物理系張光昭同志協助測量；本教研室林尚安、潘鑑元、曾漢民等同志曾對論文提出不少寶貴的意見。均此致謝。

參 考 文 獻

- [1] В.А.Каргин, А.В.Топчиев, Б.А.Кренцель, Л.С.Полак, Б.Э. Давыдов, ЖВХО, Им. Менделеева 5, 507(1960).
- [2] 任新民, 化学通报, №1, 20(1961).
- [3] А.А.Берлин, Хим. промь, №12, 881(1962).
- [4] 旗野昌弘, 化学工业(日本) 13, №7.648(1962).
- [5] А.В.Топчиев, "Органические полупроводники", Изда. Акаде. Нау. СССР, Стр.232—312(1963).
- [6] В.А.Каргин, В.А.Кабанов, В.П.зубов, А.Б.Зезин, ДАН СССР, 139, 605(1961).
- [7] 岡村, 林, 中村, 同位素と放射綫(日本) 4, 69—71(1961);
岡村, 林, 山本, 中村, 工业化学杂志(日本) 65, 728(1962).
- [8] Табата Ёиэхо, Собуэ Хироси, Хим. и техно. полимеров №1, 88(1963).
- [9] W.G.Deichert, M.C.Tobin, J.Polymer Sci. 54, S39(1961).
- [10] 刘有成、伍宣池、江致勤, 高分子通訊 6, 481(1964).
- [11] 呂繩青、張立康、唐明道, 高分子通訊 6, 330(1964).
- [12] 李曼孚、邓云祥、潘正尧、王海华 "睛的氯化鋅絡合物的研究" [待发表](1965).
- [13] 程鎔时, 高分子通訊 4, 159(1960).
- [14] R.E.Kitson, N.E.Griffith, Anal. Chem. 24-1, 334(1952).
- [15] 吳学周、朱晋錫、林祖綸, "中国科学院高分子学术會議(长春, 1961) 会刊", 科学出版社, 北京, 1963, P.203—280.
- [16] А.А.Берлин, М.И.Черкашин О.Г.Сельская, В.Е.Лиманов, Высокомол. Соед. 1, 1817(1959).
- [17] G.A.Royndolds, J.Org. Chem. 16-1, 165(1951).
- [18] Н.Н.Семенов, Хим. и техно. полимеров №7—8, 196(1960).
- [19] J.Goubeau, W.J.Humphlett, F.W.Swamer, C.R.Hauser, J.Phys. Chem. 58, 1078(1954).
C.Grundmann, E.L.Jahn, A.Kreutzberger, J.Amer. Chem. Soc. 76-7, 5646(1964).

- (20) А.А.Берлин, В.И.Лигонький, В.П.Парини, *Международ. Сим. по макромолек. Хим. СССР, Москва, III*, 115(1960).
- (21) A.V.Porchiev, *J.Polymer Sci.* 1, 591(1963).
- (22) А.А.Дулов, А.А.Слинкин, В.И.Лигонький, А.М.Рубинштейн *ДАН СССР*, 143, 1355(1962).
- (23) 楊始坤、邓云祥、王海华、潘正尧等, “聚合物的电学性质”, 中山大学第五次科学报告討論会論文(自然科学), 1962年11月。
- (24) 楊华惠、黄美純、賴伍江, “中国科学院高分子学术会議(长春, 1961) 会刊”, 科学出版社, 北京, 1963, P.272.
- (25) М.А.Гейдерих, Б.Э.Давыдов, Б.А.Кренцель, *Международ. Сим.по Макромолек. Хим. СССР, Москва, III*, 85(1960).

The Polymerization of Complexes of Nitriles

Li Man-fu, Teng Yun-shieng, Pan Cheng-yao, Wang Hai-hua

Abstract

A new polymerization, which is due to the complex-formation of monomers, has been studied. In the temperature range 140—350°C and in the absence of oxygen and moisture, the polymerization is carried out by using acetonitrile, propionitrile, valeronitrile and α -toluonitrile to form complexes with zinc chloride. It is found that both the yield and molecular weight of the polynitriles increase as the temperature ranges from 140° to 320°C, and as time of polymerization rises from one to 20 hours. The order of chemical activities of monomers is found to be as follows:

Acetonitrile > toluonitrile \geq propionitrile > valeronitrile.

According to the author's preliminary investigation, the $ZnCl_2$ -nitrile complex may be considered as a reactive element, taking part in the polymerization, owing to the migration of α -hydrogen of monomers in the complexes.

It is shown that the characteristic absorption band of the conjugated bond $\text{—C}=\text{N}^{\oplus}$, (1610 cm^{-1}) appears in the infrared spectra of the polymers

while that of the group $-\text{C}\equiv\text{N}$ (2250 cm^{-1}) completely disappears. This confirms that the polynitriles have the following backbone structure $-\left[\text{C}=\text{N}-\right]_n-$ ($\text{R}=\text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$). This a new type



of polymers with high thermostability, and the volume-resistivity 10^9-10^{12} ohm-cm. The resistance-temperature relationship is $\rho = \rho_0 e^{\Delta E/2kT}$. Furthermore, the polymers give signals of the electron paramagnetic resonance. Thus, this type of polymers is contains properties of semiconductors.

表1. 睛-氯化鋅絡合物在不同条件下聚合的部分結果

睛 类	編 号	聚合条件**		产 率 (%)	产 物 的 顏 色 与 状 态	溶 解 性				η_{sp}/c (100ml/g)	[η] [▲] (100ml/g)
		温 度 (°C)	时 間 (小时)			苯	丙 酮	DMF	硫酸		
乙	1	200±2	7	12.8	褐色固体粉末	不溶	微溶	溶	溶	0.058	0.058
	2	200±2	14	28.1	同上	—	—	—	—	0.064	0.062
	3	200±2	21	45.5	同上	—	—	—	—	0.062	0.062
	4	200±2	28	44.9	深褐色固体粉末	—	—	—	—	0.069	0.066
	5	200±2	42	54.4	同上	—	—	—	—	0.077	0.074
睛	6	200±2	14	28.1	褐色固体粉末	—	—	溶	溶	0.064	0.062
	7	225	~13	42.1	同上	—	—	—	—	0.074	0.073
	8	200,250±3	4,10***	65.3	黑棕色固体粉末	—	—	部分溶	—	0.078	0.078
	9	200,250,300±1	4,2,7.	77.7	黑色固体粉末	—	—	微溶	—	0.086	0.085
	10	200,250,320±2	4,2,7.	62.6	棕黑色固体粉末	—	—	部分溶	—	0.074	0.073
丙	11	320±2	5	51.2	棕色固体粉末	很难	較难	溶	易	0.059	—
	12	320±2	8	55.3	棕褐色固体粉末	—	难	大部分溶	—	0.068	—
	13	320±2	12	60.5	棕黑色固体粉末	—	—	—	—	0.071	—
	14	320±2	16	61.8	同上	—	很难	部分溶	—	0.062	—
	15	320±2	20	60.6	黑色固体粉末	—	—	—	—	0.067	—
睛	*16	250	20	29.5	黄棕色胶状物	—	易	—	—	—	—
	17	280	20	32.2	棕褐色固体粉末	难	大部分溶	易	易	0.049	—
	18	300	20	53.5	同上	—	—	大部分溶	—	0.050	—
	19	320	20	60.6	黑色固体粉末	很难	很难	—	—	0.067	—
	20	340	20	66.7	同上	—	—	—	—	0.076	—
戊	*21	280±2	20	10.9	棕色胶状物	溶	很易	很易	很易	0.043	—
	*22	300±2	20	17.7	棕黑色固体(稍粘)	溶	易	易	易	0.051	—
	23	320±2	20	23.9	棕黑色固体粉末	难	—	—	—	0.054	—
	24	340±2	20	爆炸	—	—	—	—	—	—	—
睛	25	320±2	5	22.3	棕色固体(稍粘)	溶	很易	很易	很易	0.049	—
	26	320±2	8	23.9	棕色固体粉末	較难	較易	—	—	0.050	—
	27	320±2	12	28.2	同上	—	—	易	易	0.058	—
	28	320±2	16	39.2	棕黑色固体粉末	很难	难	—	—	0.066	—
	29	320±2	20	48.6	黑色固体粉末	—	—	—	—	0.070	—
苯	*30	250±2	8	80.6	棕褐色固体粉末	溶	溶	溶	易溶	0.042	—
	31	280±2	8	82.2	同上	—	—	—	—	0.050	—
	32	300±2	8	83.1	黑棕色固体粉末	—	—	—	—	0.053	—
	33	320±2	8	88.3	深棕黑色固体粉末	—	—	—	—	0.055	—
	34	350±2	8	80.3	黑色固体粉末	部分溶	部分溶	部分溶	—	0.078	—
睛	35	320±2	4	75.0	棕色固体粉末	溶	溶	溶	易溶	0.049	—
	36	320±2	8	88.3	棕褐色固体粉末	—	部分溶	—	—	0.055	—
	37	320±2	16	88.8	同上	—	部分	—	—	0.056	—
	38	320±2	24	89.5	棕黑色固体粉末	部分溶	—	—	—	0.061	—
	39	320±2	32	89.6	深棕黑色固体粉末	—	—	—	—	0.065	—

[表1注]: *—指产物用丙酮溶解法純化。

**—預聚合条件: 乙睛140°C, 4小时; 丙睛, 苯乙睛200°C, 4小时; 戊睛250°C, 5小时。

***—指由室温升温到200°C恒定4小时, 再升温到250°C恒定10小时, 完成实验。下面编号(9,10)的聚合条件与此类似。

▲-[η]是按公式:⁽¹⁵⁾ $[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} / C$ 計算而得。