

編 号: 0084

內 部

中国留学生论文

乙炔类碳氢化合物聚合的动力学特征

中国科学技术情报研究所

一九六五年八月

论文摘要

共轭体系高聚物具有稳定性, 顺磁性, 半导体性和催化活性, 并可作为某些高聚物之稳定剂。近年来, 这类高聚物之合成和研究引起了广泛的注意。乙炔衍生物之聚合是得到共轭体系高聚物的方法之一。1960年苏联学者发现苯乙炔等的转移聚合的动力学与乙烯类的大不相同, 疑其为离子反应, 或为非常独特的自由基反应。本论文之目的就在于分析探讨这一反应历程, 并进一步探讨乙炔类碳氢化合物聚合的动力学特征。

研究了过氧化物(ΠB): $(C_6H_5CO)_2O_2$ 和重氮化物(ΩH): $[(CH_3)_2CCN]_2N_2$ 引发之下的苯乙炔聚合的动力学。在这两种情况下聚合的活化能等于引发的活化能; 聚合速度(V_{pol}) 正比例于引发速度(V_{inh}), 即 $V_{pol} = K V_{inh}$, 其中比例系数 K 与聚合度很接近。苯酚能抑制为 ΠB 所引发的苯乙炔的聚合反应, 但却不能抑制为 ΩH 所引发的苯乙炔之聚合反应。

ΠB 在苯乙炔 ($C_6H_5C \equiv CH$) 中分解最快, 在 $C_6H_5C \equiv CD$ 中次之, 在 $C_6H_5C \equiv CCH_3$ 中则慢到仅剩下一

ПБ的单分子分解反应。苯醌能抑制ПБ在苯乙炔中的分解反应，故苯醌对苯乙炔聚合的作用
是抑制其引发速度

在ПБ引发苯乙炔聚合的条件下，苯醌消耗的速度为ПБ分解速度的1倍半。当苯醌浓度由小变大时苯醌消耗速度对苯醌浓度之依赖性由一级过渡到零级。所以苯醌是由ПБ热分解而产生的初级自由基之接受剂，而苯乙炔基较之乙烯基自由基稳定得多。

在高速电子作用下，苯醌在苯乙炔中消耗的现象性完全与上述情况相同。

苯乙炔辐射聚合速度因溶剂而异。在 CCl_4 或 $CHCl_3$ 中升高，在 $CH_3ON(CH_3)_2$ 中不变，在苯中则下降。溶剂不影响高聚物之分子量或共轭结构，但却能加大引发速度。 $C_6H_5C\equiv CCH_3$ 在 CCl_4 中辐射聚合速率无异于苯乙炔在同样条件下的行为。显然，乙炔类活性氢不参加聚合链的终止或转移。

研究了 $C_6H_5C\equiv CH$ 和 $C_6H_5C\equiv CCH_3$ 与 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ ， $CH_2=CHCN$ ， $CH_3COOCH=CH_2$ 以及 $n-C_4H_9OCH=CH_2$ 之共聚。结果表明：4 共聚常表不因 ПБ 或辐射引

发而并, 2) 乙炔类自由基不活泼; 3) 其聚合常数均小于 1, 且不随聚合温度而改变。

比较苯乙炔在各种引发条件下聚合动力学, 抑制剂(苯醌)在这些条件下之作用以及苯乙炔与乙烯类单体之共聚得到结论说, 苯乙炔和其他乙炔衍生物按自由基历程进行聚合。这一聚合的动力学特征是由乙炔类自由基之活性随其长度而降低所派生的。

5. 具有共轭体系的化合物之活性

6. 共轭体系化合物的自由基反应性能

和单体聚合

7. 共轭体系化合物的热稳定性及其

其他各种化合物的性能

第二章 实验方法

1. 试剂的制备和提纯

2. 实验方法

第三章 PIB (二苯甲酰基过氧化物, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$)

所引发的苯乙炔聚合的动力学

在乙炔类碳氢化合物中 PIB 分解的动力学

第四章 PIH ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CONH}_2$) 引发下苯乙炔的聚

目錄

緒言	1
第一章 文献总结	3
1. 由乙炔聚合而得線型共轭聚乙炔	3
2. 苯乙炔和其他乙炔衍生物的聚合	9
3. 苯乙炔热聚合的动力学	14
4. 乙炔衍生物的反应性能	16
5. 具有共轭体系的化合物之磁性	20
6. 共轭体系化合物的自由基反应性能 和本体聚合	25
7. 共轭体系化合物的热稳定性及其 稳定他种化合物的性能	27
第二章 实验方法	33
1. 試剂的准备和提纯	33
2. 实验方法	35
第三章 ΠB (二苯甲酰基过氧化物, $(C_6H_5CO)_2O_2$) 所引发的苯乙炔聚合的动力学 在乙炔 类碳氢化合物中 ΠB 分解的动力学	41
第四章 $\Delta H([(CH_3)_2CCN]_2N_2)$ 引发下苯乙炔的聚	

	合动力学	56
第五章	辐射聚合	68
第六章	结果的讨论——可能的聚合历程	81
第七章	苯乙炔(PhA)和甲基苯乙炔(MPhA)与若干乙 烯类单体之共聚	91
结论		103
文献索引		105

緒言

最近几年来,共轭体系高分子(含有共轭双键体系的高分子)的合成和性质之研究越来越引起人们的注意,因为这样的高分子具有一系列有趣的物理和化学性质,他们的这些性质例如顺磁性,高度的热稳定性,能够抑制某些常用的高分子的热解等(如聚苯乙烯对聚苯乙烯的稳定作用)使得共轭体系高分子的形成过程及其性质之研究成了非常迫切的问题。

乙炔衍生物的聚合是得到共轭体系高分子的方法之一。由于下述的理由辐射引发是引人入胜的: 1) 反应能在各种温度,特别是低温下进行; 2) 能得到高度纯洁的产品,这对制备半导体材料来说是重要的; 3) 反应速度可以在很大的范围内加以改变和控制。

乙炔衍生物聚合动力学很少被人研究过,这与乙烯类单体的聚合大不相同。三年前苏联化学物理所辐射化学实验室作了苯乙烯,环己烷基乙炔及乙炔-1 的辐射聚合之研究[34]

並發現了一序列的动力学特征, 即是: 这些单体的聚合速度正比于辐射强度, 聚合的活化能接近于零, 空气中的氧或苯醌不能抑止聚合反应。所有这些特征迫使人们假定: 乙炔类炔氢化合物的聚合或者是离子反应历程, 或者是非常特殊的自由基反应历程。本论文的目的就在于弄清这一反应历程。在本论文中研究了苯乙炔 (фенилацетилен, $C_6H_5C \equiv CH$) 和甲基苯乙炔 (метилфенилацетилен, $C_6H_5C \equiv CCH_3$) 的辐射聚合, 辐射共聚和引发聚合 (应用自由基型之引发剂) 之动力学。

第一章 文献总结

1. 由乙炔聚合而得线型共轭聚乙炔

自從 Willson [1] 最先使用石灰和焦炭在电弧中制得碳化鈣以来乙炔化学开始了自己的发展。在为数众多的乙炔反应中乙炔聚合引起了更多的注意。乙炔聚合的特点是产品的本性在很大程度上依赖于聚合的条件。在乙炔热聚合时主要是生成苯、苯乙炔、萘和其他芳香族碳氢化合物 [2, 3, 4]。Nieuwland [5] 发现：在 CuCl 和 NH_4Cl 的酸性溶液中乙炔聚合而成乙烯基乙炔和二乙烯基乙炔。乙烯基乙炔是制备橡胶的原料 [6]。Erdmann 和 Koethner [7] 将乙炔通过加热到 230°C 的铜及其氧化物得到了所谓 Kynlen 的聚合产物。Kynlen 是色淡黄或黑褐的固态物质，在冷处不吸收氧气，很难和卤素起作用，但可被硝酸氧化而得一种有机酸。Kynlen 与锌粉混合加热则得到芳香族碳氢化合物 [8]。基于这些性质上述作者得出结论说 Kynlen 是环状的高聚物（实际上并无烷基侧链）也有人认为它是

三聚物 [9].

Lind 等人 [10, 11] 在 α -射線的作用下聚合乙炔而得黃色粉末。由 α -粒子電離成的每對離子可以引起 20 個單體 (乙炔) 的聚合。因為高分子不溶於有機溶劑, 所以未能測得其分子量。由高聚物的元素分析得到碳氫重量比為 $\frac{C}{H} = 12.03$, 這個數值略低於按結構式 $(C_2H_2)_n$ 計算所得之值, 即 11.80, 此後又發現 [12], 高聚物在室溫時吸收空氣中的氧 (可因此而增重 25%), 同時生成少量的一氧化碳:



已氧化了的高聚物之燃燒熱較之新製備的高聚物略低 30%。由此是然可見: 在 α -粒子流作用下由乙炔聚合而得的高聚物不是 *Kynlen*, 而是具有新結構的高聚物。

更早的許多研究工作表明 [13]: 在較長時間的放電中乙炔聚合而成可溶和固態的, 或者液態的物質, 他們的組成和單體

(乙炔)相差无几。这种高聚物能迅速地与氧作用从而显示出很高的不饱和性。Kaufmann [14] 得到沸点很高的液态产物，它在静置或受热时就固化，它迅速吸收溴，若与硝酸银的醇溶液作用就产生沉淀，后者表明高聚物中有单基代乙炔的存在。

Coolidge, McLennan, Perrin, Treton 以及 Marshall 等 [15, 16, 17] 曾报道：在阴极射线的作用之下乙炔聚合而得黄色的固态物而并不放出氧气。Marshall 曾指出这种产物在空气中放置时吸收氧气，其量达气重的 30%。

Green 及其同事 [18] 利用化合物

$(n\text{-But}_3\text{P})_2\text{-NiCl}_2$ 作乙炔聚合的催化剂得到黑褐色的高聚物，它很快地吸收水分，继之在它的红外光谱上出现水的特征线条，其波数为 3400 , 1725 和 1020 cm^{-1} ，并且也吸收氧气。实验表明在那些曾长期在空气中放置过的产品中含有过氧化氢基团。悬浮于四氯化碳中的高聚物也能吸收氧气达 40% 而变成白色固体。Natta 及其同

事[19]曾报道：在催化剂 $Al(C_2H_5)_3$ 和 $TiCl_4$ 或 VCl_3 存在时，除了生成约20%的油状低分子量的产物外，还生成黑色的不溶熔的固态聚乙炔，它在高温时吸收氧很快，而在室温时还能加成氯气而得到无晶形结构的白色固态产物，含氯达64%，其中15%的氯是由取代而进入高聚物的。

鲁金格(Luttinger)[20]在 $NaBH_4$ 和 CoV 存在时聚合乙炔亦曾得到黑色的聚乙炔，由于红外光谱和电子射线谱之研究作者假定聚乙炔是由共轭双键的线型链所组成，具有对称的空间结构，虽然这样的结构是很可能的，但终究还未曾证明过。

聚乙炔氯化得到结构为 $(CHCl)_n$ 的白色产品，聚乙炔可能就是线状的共轭双键体系 $(CH=CH)_n$ [21]。Hatano 及其同

事[22, 23]用齐格勒-纳他催化剂使乙炔聚合而得无定形的和结晶形的聚乙炔。这些高聚物都有电磁共振讯号, 其强度对于无定形产品为 10^{18} $\frac{\text{顺磁子}}{\text{克}}$, 对于高结晶度产品为 $4.7 \cdot 10^{19}$ $\frac{\text{顺磁子}}{\text{克}}$, 前者的电阻为 $3.7 \cdot 10^9$, 而后者的电阻为 $1.4 \cdot 10^4$ 欧姆·厘米。如所周知, 这些性质表明聚乙炔分子具有共轭体系结构。所有的聚乙炔, 不论是无定形的或结晶形的, 都吸收空气中的氧而氧化。无定形聚乙炔在氧化前后电阻由 $3.7 \cdot 10^9$ 增至 $1.4 \cdot 10^{12}$ 欧姆·厘米, 而其电磁共振讯号的强度由 10^{18} 减少到 $3 \cdot 10^{17}$ $\frac{\text{顺磁子}}{\text{克}}$ 。在结晶性聚乙炔氧化时, 其X射线衍射线激烈降低。这就是说, 氧化破坏了大分子的共轭体系从而减少了井然有序的晶体结构。

聚乙炔分子的线型结构在研究聚氯乙炔脱氯化氢的工作中得到了证明[24, 25, 26]。Астафьев等用酸化钾溶液之助在液态氨中由氯乙炔去氯化氢而得聚乙炔。在这种低温之下脱除氯化氢决不会引起高分子主链的环化, 因此而得到的聚乙炔具有线型结构。这样的聚乙

快是黑色粉末,并不溶于苯.它也产生电磁共振讯号.当它放置于空气中时,亦可看出其颜色由黑变红,电磁共振讯号消失,而在放置两昼夜之后高聚物重量即增加30%.

Берлин及其同事亦曾在氬氣中用鈉酸鹽使聚氯乙稀脫去氯化氫而得聚乙炔。所得產物為黑色，脆而不溶，亦有電磁共振訊號，其強度為 10^{18} 順磁子/克。在 20°C 時用氧氧化可增重到32.5%，並且高聚物顏色由黑變黃，氧化之後電磁共振訊號就消失，而電導則急劇減少。在已氧化的聚乙炔中包含有過氧化氫基，甲基，孤立的雙鍵，OH基和CO-基。作者賦予已氧化的聚乙炔以下結構：

$$\begin{array}{c} \text{—CH—CH=CH—CH—} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O—O—} \end{array}$$

以上事实表明：在上述各种条件下聚合而得的聚乙炔不论是就其物理或化学性质与在温和条件下由氯乙烯脱去氯化氢而得的线型聚乙炔完全相同。这样，我们不能不相信：聚乙炔不是环状的，而是线状的带有共轭体系的分子。

此外據云[27]由乙炔的准相轉移聚合得到具有不對稱結構的高分子,而異相相的輻射聚合則得到對稱結構的高分子

Берлих及其同事由全氯乙炔加熱脫去氯而得全氯乙炔 不論就氧化速度或吸氧量來說全氯乙炔都要比是難以氧化的物質 這說明取代基的引入顯著地減低了聚乙炔的反應性能。

2. 苯乙炔和其他乙炔衍生物的聚合

在 120° 到 500°C 的溫度範圍內已有很多人研究過苯乙炔的熱聚合。隨着溫度的上升,苯乙炔的熱聚合速度迅速增長[28]。壓力能加速反應[29] 在聚合產物中曾發現三苯基苯的存在(其量為1% 25%)[30]。聚苯乙炔的顏色和其電磁共振訊號的強度隨聚合溫度之上升而增加[31]。

自由基型引發劑[29], 像 $\text{PB}((\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2)$, $\text{DH}([(\text{CH}_3)_2\text{CCN}]_2\text{N}_2)$ 或叔丁基過氧化氫能夠

引发苯乙炔的聚合

离子型的引发剂, 像 $R_2Mg + TiCl_4$, $RMgBr + TiCl_4$, $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ 或 $(C_2H_5)_3Al + TiCl_3$ [32] 亦能引发苯乙炔的聚合。

Bapkarov 及其同事 [33, 34] 研究了苯乙炔, 己炔-1 和环己基乙炔在能量为 1.5 MeV (百万电子伏特) 的高速电子引发下的聚合动力学从而发现了已在绪言中列举过的那些动力学特征 相当于 100 eV (电子伏特) 能量的聚合分子数 (高分子的产量) 对苯乙炔, 己炔-1 和环己基乙炔分别为 9, 7 和 5. 高分子链的平均长度为 11. 当单体的浓度大于 20% 时苯乙炔在乙酸乙基酯或正壬烷的溶液中之聚合产量不随单体浓度而改变。

Kieffer [35] 在 γ -射线作用下在室温时进行了苯乙炔的聚合. 聚合产量在 13 到 30 之间. 得到的产物为橙黄色, 软化点为 $170-190^\circ C$. 四氯化碳的添加会加深高聚物的颜色和降低其软化点到 $134-140^\circ C$.

在所有的聚合条件下生成固态的聚苯乙炔, 颜色自黄到黑, 在高聚物中已不残存三键 [36].

分子量在400至1600之間。軟化溫度通常為180—200°C。高聚物的電磁共振訊號無精細結構其強度為 10^{16} 到 10^{19} 順磁子/克。在室溫時聚苯乙炔是典型的電介質，其電導為 10^{-16} 歐姆 cm^{-1} 。電導(σ)隨溫度的增長服從於阿累尼烏斯定律，即是 $\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E}{RT}}$ ，[37]。

與聚乙炔迥然不同的是：聚苯乙炔在室溫時既不吸收氧也不吸收氮。

在催化劑 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ 的作用下苯乙炔不聚合成綫型高分子，而成三苯基苯[38]，苯乙炔的活性氫大概參加了這一反應。

其他的乙炔一代物也能聚合，乙炔醇在壓力之下雖無引發劑亦能聚合[39]。但是它的熱聚合在常壓力並不進行。反應亦發生在三鍵上。高聚物具共軛體系結構，顏色由黃到褐。電磁共振訊號強度為 $(1-6) \cdot 10^{16}$ 順磁子/克，可溶性高聚物的分子量低於1500。由於OH-基引起各高分子間的縫合作用在聚合時並生成不溶性的高聚物。在高能輻射的作用下乙炔醇聚合成紅黑色的高分子。