

二氯二茂钛引发二苯乙炔聚合的研究*

王 斌

(军事经济学院营养食品研究所 武汉 430035)

叶大镗

刘道玉

(中山大学化学系 广州 510275) (武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 在高温下,二氯二茂钛受光照引发二苯乙炔聚合,得到结晶度为95%的聚二苯乙炔.经红外、质谱、热分析、X光衍射、元素分析等方法,确定其结构为顺顺式螺旋刚性棒状结构,形成假六方晶系堆积,螺旋柱直径即螺旋轴间距为1.46nm,其特征红外吸收峰位于 1179cm^{-1} 和 1156cm^{-1} .在聚合引发阶段中止反应,分离出聚合中间体六苯基苯.根据不同温度时聚合转化率与时间的关系曲线,测得聚合活化能为 $2.6 \times 10^5 \text{J/mol}$.热分析表明,结晶聚二苯乙炔在493K至573K比较稳定;在713K的吸热峰显示出破坏晶格的能量.根据聚合反应诱导期长、中间体和聚合物的结构以及阻聚反应,推断聚合过程中二氯二茂钛受光照产生二氯化钛,催化二苯乙炔进行均相定向聚合.结晶聚二苯乙炔电导率小于 $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$.

关键词 二氯二茂钛,光照引发,二苯乙炔,高温聚合,均相定向聚合

聚炔烃具有电导性、光电导性、顺磁性、能量转换等特性,作为功能性高分子材料越来越受到人们的重视^[1].掺杂后的聚乙炔可达到金属导体的导电水平,但由于聚乙炔主链易被空气中的氧气氧化,难以大规模应用.在聚乙炔主链上引入侧基后,聚炔烃主链得到稳定,但电导率大大下降.二苯乙炔常作为这方面的研究对象.二苯乙炔结构稳定,在573K至673K才开始热聚合;金属卤化物如三氯化铝室温催化二苯乙炔聚合,得到的聚合物分子量较低,聚合度小于10,顺顺式、反反式和顺反式结构同时产生,结晶度较低^[2,3].

二氯二茂钛(Cp_2TiCl_2)在溶液中,受光照发生分解,产生环戊二烯基自由基($\text{Cp}\cdot$)和二氯一茂钛.环戊二烯基可引发常见单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等在常温(如330K)下进行自由基聚合^[4].二氯二茂钛在高温($<662\text{K}$)避光时不会分解.因此,可用作光调控高温引发剂.

1 实验部分

1.1 试剂

二苯乙炔(DPA)为美国Aldrich公司产品,纯度 $>99\%$,用前未作任何处理;二氯二茂钛按文献合成^[5],用前在二氯甲烷中重结晶纯化;二苯甲酮为上海试剂一厂生产的化学纯试剂,用前经重结晶纯化.

1.2 仪器

红外用美国Nicolet型傅里叶变换红外光谱仪测定(KBr压片);质谱用美国ZAB-HF-3F型质谱仪测定;差热分析用日本DT-30B型差热分析仪测定;X光衍射用日本理学公司D/max-rA型X光衍射仪测定;元素分析用CARLO. ERB1106型元素分析仪测定.

1.3 方法

1.3.1 光照聚合 将一定量的二苯乙炔和二氯二茂钛避光下加热溶解,抽真空、充氮反复三次,于真空下封管,等距离置于100W钨灯四周,恒温(磷酸浴)下光照一定时间启封.用二氯甲烷溶去可溶物,得无色结晶聚合物(简称A).中间体的分离:在453K聚合1h,启封安瓿管.用二氯甲烷萃取,与少量中性氧化铝混匀并抽干,在中性氧化铝柱子上,经石油醚淋洗,分离出聚合中间体(简称C).

1.3.2 测试方法 红外分析方法是按样品按溴化钾压片制样测定特征吸收峰;X-光衍射测定方法的工作条件为铜靶,石墨单色,40kV,80mA;差热分析方法采用氮气保护,升温速率为 20K/min ;电导率的方法是采用两探针法测定,将聚合物粉末装入直径为1cm、高为4cm的聚四氟乙烯筒中,用大小合适的铂电极封盖住聚合物,用一定重量的砝码将聚合物压成片状,测其电阻并计算出电导率.

2 结果与讨论

2.1 温度对聚合反应的影响

二氯二茂钛在二苯乙炔中始终饱和,可以忽略初始状态时反应物浓度的影响.在不同时间终止反应得到时间-转化率曲线(图 1,图 2),求得 455K 和 473K 时,初始反应速率分别为 0.0043/min 和 0.062/min.代入阿累尼乌斯方程,求得该反应的活化能为 $E = 2.6 \times 10^5 \text{ J/mol}$.一般说来,当反应的活化能在 160kJ/mol 左右时,反应温度高于 473K 才能发生.二苯乙炔在光照二氯二茂钛的引发下,在 423K 以下不发生聚合,显然是由于活化能太高所致(见表 1).

Table 1 The temperature dependence in the polymerization				
T(K)	Cp ₂ TiCl ₂ (g)	DPA(g)	t(h)	Yield(%)
453	0.011	1.0	5.5	88
423	0.011	1.0	5.5	2
398	0.011	1.0	5.5	0
373	0.011	1.0	5.5	0

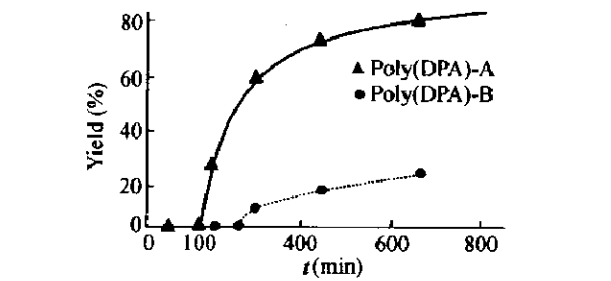


Fig. 1 The correlation curves of reaction time and conversion at 455K

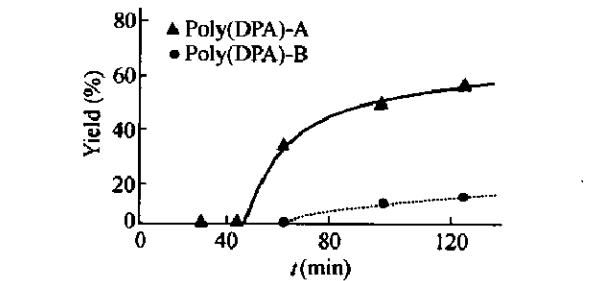


Fig. 2 The correlation curves of reaction time and conversion at 573K

2.2 溶剂的影响

1.0g 二苯乙炔和 0.05g 二氯二茂钛溶于 1mL 二甲亚砜,抽真空、充氮反复三次,于真空下封管,在 443K 光照 10h,得到不溶于甲醇的黑色产物 0.5g.元素分析表明该黑色产物中含碳 50%,氢 10%.显然,该产物不是聚二苯乙炔,而

在二氯二茂钛引发单体常温下进行自由基聚合时,二甲亚砜起助催化作用.因此,光照二氯二茂钛引发二苯乙炔的聚合不是自由基历程,说明二氯二茂钛引发二苯乙炔的聚合不可能是自由基聚合.

2.3 阻聚剂的影响

0.88g 二苯乙炔、0.08g 二氯二茂钛和 0.26g 二苯甲酮加热熔化并溶解,抽真空、充氮反复三次,于真空下封管,在 443K 光照 2.5h,没有聚合物产生.同样条件下,不加二苯甲酮,产生聚二苯乙炔达 30%,说明二苯甲酮起到阻聚作用.二苯甲酮既是自由基阻聚剂,又是路易斯碱,与二氯化钛的配位能力比二苯乙炔强.这样,由于二苯甲酮占据钛的空轨道,二氯化钛难以催化二苯乙炔聚合.

2.4 聚合物的结构

测定 455K 光照二氯二茂钛引发聚合二苯乙炔的产率,结果表明在 80min 之前,没有聚合物产生;在 130min 时形成透明棱柱形晶体(简称 A);聚合到一定程度发生爆聚,除产生 A(不溶于常见溶剂如二氯甲烷、苯等)外,还有低聚物(溶于甲醇,但不溶于含 10% 水的甲醇,简称 B)产生(图 1),反应体系从红色变成红黑色.

A 和 B 的元素分析结果显示 A 含碳 95.8%,含氢 5.6%(计算值:碳 94.5%,氢 5.6%);B 含碳 94.5%,含氢 5.7%(计算值:碳 94.5%,氢 5.6%),均符合聚二苯乙炔的结构组成.

对比结晶聚二苯乙炔 A 与单体、反式聚二苯乙炔和顺式聚二苯乙炔的红外光谱发现,A 具有顺式聚二苯乙炔的特征峰(1400cm^{-1}).同时,在 1179cm^{-1} 和 1156cm^{-1} 的吸收峰是单体、反式聚二苯乙炔和顺式聚二苯乙炔所没有的.因此,推测 A 是一种特殊的顺式聚二苯乙炔,即顺顺式、螺旋状、高度规整,利于结晶(图 3).在 1179cm^{-1} 和

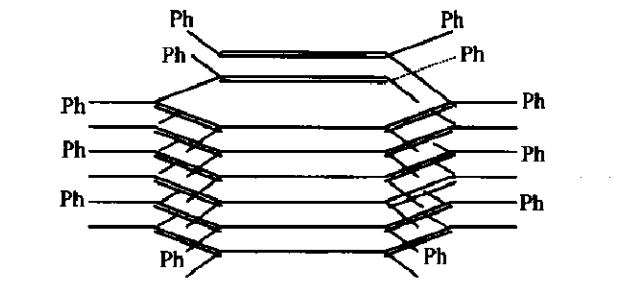


Fig. 3 The cis-cisoidal structure of poly(DPA)-A (some Ph is omitted.)

1156cm⁻¹两吸收峰则是顺顺式结晶聚二苯乙炔 A 的特征振动吸收峰. A 的红外吸收峰归属见表 2.

紫外光谱显示, 聚二苯乙炔 B 和二苯乙炔相

比, 在 300 至 400nm 出现宽吸收峰, 显示存在较大范围的共轭效应(图 4)

Table 2 The IR datum of poly(DPA)-A and poly(DPA)-B

Wavenumber of A(cm ⁻¹)	Wavenumber of B(cm ⁻¹)	Assignment
3024, 3058, 3078, 749, 722	3029, 3056, 3079, 690, 697	Vibration of Ph-H
1488, 1441, 1597	1600, 1493	Skeleton vibration of Ph
1904~1800	1904~1800	Characteristic vibration of Ph-R
1400, 1179, 1156	1400	Cis-cisoidal characteristic vibration

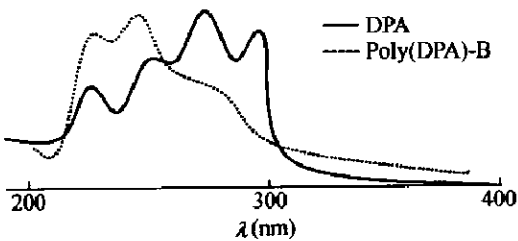


Fig. 4 The UV spectra of poly(DPA)-B

在 N₂ 气下的热分析表明(图 5), 聚二苯乙炔 A 在 493K 至 573K 比较稳定, 在 673K 失重 10%, 在 723K 失重 100%, 显示已完全分解. 在 713K 的尖锐吸热峰是破坏晶格的能量. 此后的放热峰是双键的顺反转化、氢在主链上的迁移和主链分解等因素所致. 在 713K 前没出现顺反转化放热峰, 说明高结晶度使 A 难以发生顺反异构化.

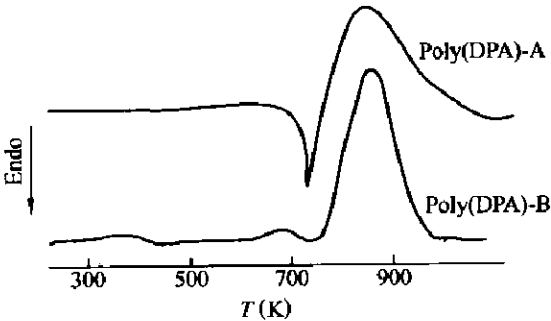


Fig. 5 The DTA curves of poly(DPA)-A and poly(DPA)-B

聚二苯乙炔 A 的粉末 X 光衍射峰很强, 非晶态散射很弱. 二者峰面积的比值即 A 的结晶度为 95%. 从上述结论, 可推测 A 以螺旋刚性棒状结构, 形成假六方晶系堆积(图 6, 图 7). A 的第一个衍射峰($2\theta = 7.1^\circ$)是(10 $\bar{1}0$)面衍射产生. 根据布拉格方程求得最小晶面间距 $d = 1.26\text{nm}$, 换算成螺旋轴间距为 1.46nm. 根据键长参数 $r_{\text{C}=\text{C}} = 0.13\text{nm}$, $r_{\text{C}-\text{C}} = 0.15\text{nm}$, $r_{\text{C}-\text{H}} = 0.11\text{nm}$, 计算出

六方螺旋结构的半径为: $r = 0.66\text{nm}$. 六方螺旋结构柱形螺旋体间距为 $1.46 - 2 \times 0.66 \times \sin 60^\circ = 0.31\text{nm}$. 即顺顺式结晶聚二苯乙炔 A 晶体(图 3, 图 7)中, 两相邻六方螺旋高分子中最近的氢原子间间距为 0.31nm.

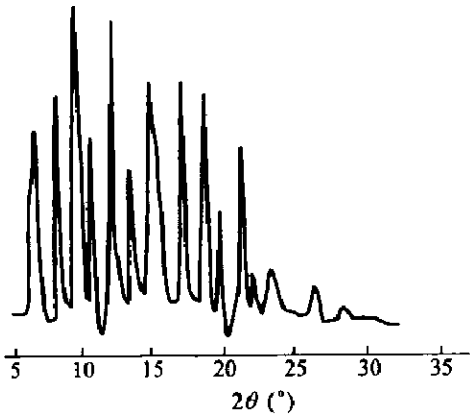


Fig. 6 The X-ray diffraction pattern for powder sample A

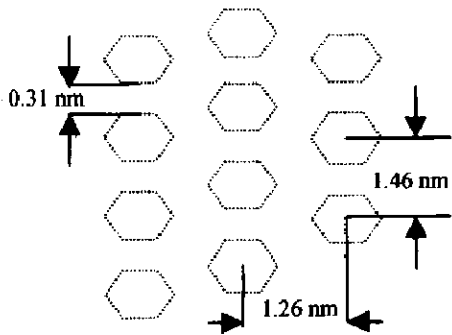


Fig. 7 The third grade structure of poly(DPA)-A

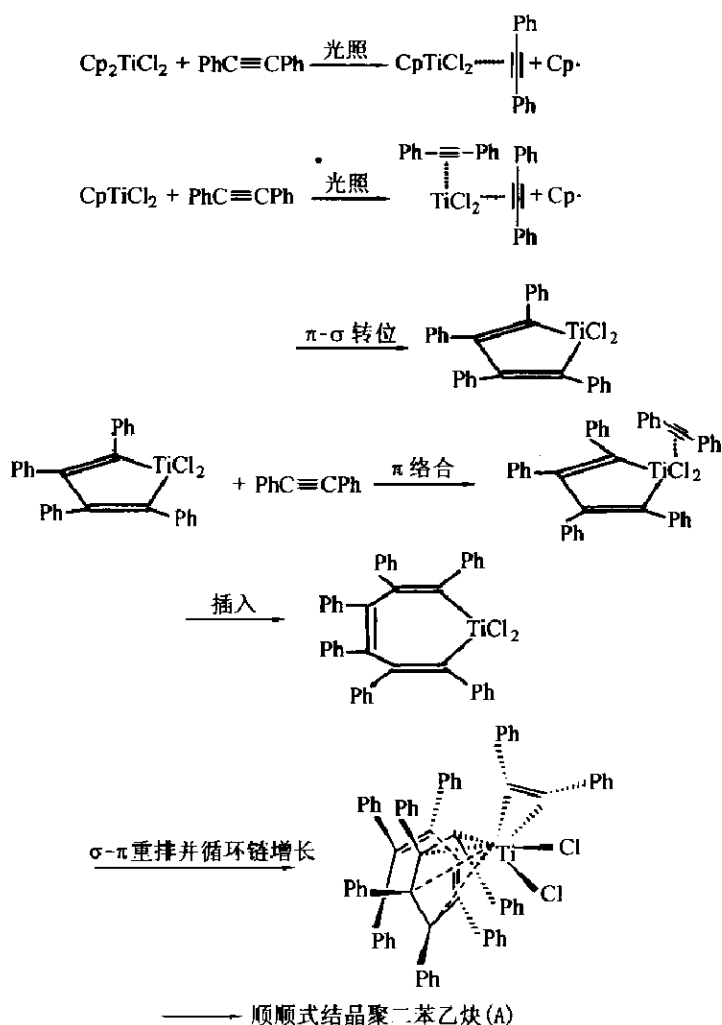
低聚物 B 的红外与 A 相近(表 2). B 的 IR 中无 1179cm⁻¹和 1156cm⁻¹峰, 说明 B 不含顺顺式螺旋结构, B 的 IR 吸收图中, 1400cm⁻¹峰说明顺式结构是主要的. 热分析表明, B 在 383K 软化吸收热量, 在 693K 发生顺反异构化并分解放热, 在 823K 主链裂解放热, 此时失重 80%.

利用柱层析分离得到聚合中间体 C. 元素分析表明,该中间体含碳 94%,氢 6.9%(计算值:碳 94.4%,氢 5.6%);质谱显示出分子离子峰为 534,是二苯乙炔分子量的三倍;第一碎片峰为 457,表明三聚二苯乙炔易失去苯基,不易失去小于苯基的碎片. 这种稳定的三聚二苯乙炔即是六苯基苯. 其它碎片峰解释如下:267 峰为三苯基环丙烯离子,178 峰为二苯乙炔离子.

2.5 催化机理

温度低于 423K,光照二氯二茂钛从红色至无色,没有聚合物产生,说明在较低的温度下二氯一茂钛和环戊二烯基不能引发二苯乙炔聚合;高温

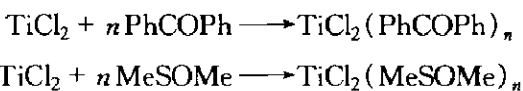
下,避光不发生聚合反应,说明二氯二茂钛仅起光敏引发剂的作用;高温光照下,光照反应溶液从鲜红变成红黑,而结晶聚二苯乙炔 A 和二苯乙炔是无色的,二氯二茂钛呈红色,二氯化钛呈黑色;在 453K 时聚合反应诱导期为 80min,473K 时为 45min. 诱导期相当长,说明二氯一茂钛需进一步光解为二氯化钛,再催化聚合;聚合中间体为六苯基苯,聚合主要产物为顺顺式螺旋结构结晶体,说明聚合过程是均相定向聚合;二苯甲酮能阻止聚合反应,二甲亚砜改变聚合反应历程. 根据以上实验结果可推断聚合过程为:



从配位化学分析,钛离子可以和两个茂基形成夹心型配合物. 光照下,在二苯乙炔中,二氯二茂钛中的茂基被供电子配体二苯乙炔取代. 反应初期产生的中间体为六苯基苯,表明茂基不与配合着的二苯乙炔结合,而是同一钛离子上配合着的两二苯乙炔间经 π - σ 转位形成螯合配合物,经进一步络合、插入(此时中止反应即得产物六苯基

苯),再与二苯乙炔络合后,类似烯丙基型 σ 配合物,发生 σ - π 重排. 这是催化历程中常见的循环链增长过程. 由于中间体高度不饱和,端基电子可得到稳定.

阻聚反应如下:



2.6 聚合物电性质

经两探针法测定, 结晶聚二苯乙炔 A 的电导率小于 $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$. 室温下, 将结晶聚合物 A 置于碘蒸气中掺杂碘 10min, 再测电导率, 结果仍

小于 $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$. 由于结晶聚二苯乙炔(A)主链双键不在一个平面上, 共轭效应较小, 其电导率较小, 属于绝缘体.

REFERENCES

- 1 Zhu Shuxin(朱树新), Gu Zhenjun(顾振军). Conducting Polymers(导电性高分子材料). Shanghai(上海): Shanghai Press(上海科学出版社), 1989. 25~38
- 2 Masuda T, Kawai H, Ohtori T, Higashimura T. Polymer J, 1979, 10: 813~817
- 3 Kisilitsa P. Izv Akad Nauk USSR, Ser Khim, 1967. 1959~1964
- 4 Ye Dakeng(叶大镗), Li Guihua(李贵华), Liu Daoyu(刘道玉). Polymer Communications(高分子通讯), 1984, (2): 139~144
- 5 King R B. Organometallic Synthese. New York: Academic Press, 1965. 75~78

STUDY ON THE POLYMERIZATION OF DIPHENYLACETYLENE BY DI(CYCLOPENTADIENYL) TITANIUM DICHLORIDE WITH IRRADIATION OF LIGHT

WANG Bin

(Institute of Nutrition, College of Military Economics, Wuhan 430035)

YE Dakeng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

LIU Daoyu

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Diphenylacetylene was polymerized by di(cyclopentadienyl) titanium dichloride with irradiation of light over 423K. The structure and properties of poly (DPA) were studied by using IR, MS, thermal analysis, X-ray crystalline diffraction and electrical conductivity measurements. The poly (DPA)-A was rigid, *cis-cisoidal*, pseudohexagonal packing of rodlike molecules and crystallized over 95%. The first crystalline diffraction peak was at $2\theta = 7.1^\circ$. The lateral spacing 1.26nm, calculated from the diffraction pattern, can be interpreted as the $(10\bar{1}0)$ diffraction of the pseudohexagonal lattice. The nearest chain-to-chain distance or the diameter of the molecule was 1.46nm. The IR absorption at $1179, 1156\text{cm}^{-1}$ was due to the *cis-cisoidal* characteristic vibration. The activation energy of the polymerization was $2.6 \times 10^5\text{J/mol}$. The crystalline poly (DPA) was stable up to temperatures varying between 493K and 573K. Only one endothermic peak that occurred at 713K was observed with a weight loss of polymer up to 10%. This endothermic peak is explained in terms of the melting of the polymer. The exothermic peak occurred just after the melting point was related with the *cis-to-trans* change, hydrogen migration and scission of the main chain. The poly (DPA) was not obtained in the presence of diphenyl ketone or DMSO at 443K. The pathway of the polymerization was discussed.

Key words Di(cyclopentadienyl) titanium, Diphenylacetylene, Polymerization, Irradiation of light