

醋酸丙炔酯低聚物的合成及其湿敏性*

杨慕杰 孙宏枚

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

凌明芳

(浙江大学信息与电子学工程系 杭州 310027)

摘 要 采用新的过渡金属钯 σ -键合炔酯单体络合物 $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PPA})$ 作为催化剂, 合成了主链含 π -共轭结构、可溶的醋酸丙炔酯低聚物(OPAT), 其重均分子量为 4500, 聚合度约为 45. 研究了这一新聚合反应的特征、动力学行为和产物的湿敏特性. 聚合反应的表现速率方程为: $R_p = k_p[\text{PAT}]^{1.5}[\text{PPA}]^{1.5}$, 其中表现速率常数 $k_p = 6.58 \times 10^{-4} \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, 表现活化能为 110.2 kJ/mol. 低聚物经无水三氯化铁掺杂后, 在几乎全部湿度范围内(RH%: 11%~96%)显示良好湿敏响应.

关键词 醋酸丙炔酯, 低聚物, 过渡金属炔化物, 湿敏性

高分子电阻型湿度传感器是目前发展迅速、应用较广的一类湿度传感器. 开发新的、具有高抗水性和稳定性的高分子电阻型湿敏材料是当前研究热点之一. 最近有文献报道^[1,2], 主链含 π -共轭结构的聚合物经碘掺杂后, 其阻值随环境湿度而变化, 显示湿敏特性. 聚丙炔醇及其衍生物也具有 π -共轭结构, 作为取代乙炔的一类, 近 30 多年来一直受到关注. 文献报道的聚合方法主要有等离子体和辐照聚合^[3,4]、高压聚合^[5]和催化聚合, 主要采用的催化剂为 ZnCl_2 和 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[6]、 $\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)_2$ ^[7]、 MoCl_5 和 $\text{MoCl}_5\text{-EtAlCl}_2$ ^[8], 等等, 但其中涉及醋酸丙炔酯聚合的报道很少, 主要是 AIBN、BPO 引发的辐照聚合^[9]和 PdCl_2 催化的聚合^[10], 所得聚合产物大都为凝胶, 不溶于有机溶剂或环聚体. 1994 年, 我们报道了过渡金属钯 σ -键合丙炔醇络合物催化剂 $\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})_2(\text{PPh}_3)_2$ 有效催化丙炔醇聚合, 并获得主链含 π -共轭结构的可溶聚丙炔醇^[11]. 1996 年, 又报道了所得可溶聚丙炔醇经质子酸掺杂后的湿敏特性^[12], 展示了聚丙炔醇一类主链含 π -共轭结构聚合物作为湿敏材料的应用前景. 本文进一步报道了这类新型过渡金属钯炔络合物 $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ 催化其键合单体——醋酸丙炔酯齐聚的结果. 研究发现, 聚醋酸丙炔酯较聚丙炔醇有更好的溶解性, 且经 FeCl_3 掺杂后, 也显示良好的湿敏特性.

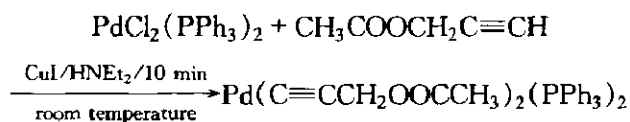
1 实验部分

1.1 实验材料

所用试剂均为分析纯, 使用前经活性氧化铝浸泡处理. 二乙胺使用前经氢化钙回流除水. 三苯基膦使用前经乙醇重结晶. 醋酸丙炔酯按文献^[9]合成, 使用前经减压蒸馏, 收集 42~43℃/40000Pa 馏份. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 按文献^[13]合成.

1.2 催化剂的制备

$\text{trans-Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PPA})$ 催化剂的制备反应如下所示:



在一个装有搅拌子的干燥平底烧瓶中, 依次加入 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.56g(0.81mmol)、CuI 10mg(0.0525mmol)和 10mL HNEt₂, 充分搅拌后, 慢速滴加醋酸丙炔酯 0.29mL(2.97mmol), 室温搅拌 10min, 再加入 10mL HNEt₂, 略搅拌, 抽滤, 所得沉淀物经 HNEt₂ 和 95% 的乙醇洗涤, 真空干燥. 产物为白色粉末, 产率 80%, 熔点 120℃.

1.3 醋酸丙炔酯的齐聚聚合

经充 N₂ 抽烤处理的安培瓶中, 称入一定量的 $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PPA})$, 抽真空充 N₂, 依次加入 CCl₄、CHCl₃ 等溶剂, 摇匀, 再加入醋酸丙炔酯, 60℃ 均相反应一段时间后, 用

* 1998-11-13 收稿, 1999-04-05 修稿; 国家自然科学基金的资助项目(基金号 29574177)

少量氯仿稀释, 倒入乙醚中沉淀, 过滤, 真空干燥 8h, 所得低聚物(OPAT)为褐色粉末。

1.4 聚合物的掺杂

将 0.440g OPAT 加入 25mL 0.108mol/L 的 FeCl_3/THF 溶液, 40℃ 恒温 24h, 然后倒入 100mL 乙醚中沉淀, 抽滤, 真空干燥 8h, 所得产物由原来的褐色变为黑褐色。掺杂低聚物的铁含量分析用 CuSO_4 返滴定法测定。

1.5 湿敏传感元件的制作

聚合物粉末与适量的印刷油墨混合均匀, 采用丝网印刷法将其转移到金叉指电极上, 覆盖有机硅保护膜, 制成电阻型厚膜湿度传感器。

1.6 分析测试

采用 Yanaco MP-500 型熔点仪测定熔点; C、H 元素分析在 Carloerba 1106 型元素分析仪上进行; UV 用 Beckman DU-50 分光光度计测定, CHCl_3 为溶剂, 扫描范围 200 ~ 600nm; IR 用 Nicolet 5-DX(FTIR)型红外分光光度计测定, KBr 压片或石蜡糊法, 扫描范围 4000 ~ 180 cm^{-1} ; ^1H -NMR 用 Varian Unity 200MHz 核磁共振波谱仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标; 低聚物分子量及其分布, 用 Waters 208GPC 谱仪测定, 在 25℃, 以窄分布聚苯乙烯(Waters 公司提供)为标样校正, 以 THF 为溶剂, 检测器为示差折光。

电阻型湿敏元件的阻抗是采用湿度定点法——饱和盐溶液法测量。测试条件为 a. c. Voltage = 3V, $f = 1\text{kHz}$, 测量间隔 $t = 15\text{min}$, 室温。

2 结果与讨论

2.1 过渡金属-双炔络合物的表征

在室温下, 以 CuI 为催化剂, 通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3$ 在 HNEt_2 中的缩合反应, 合成了一种新的过渡金属 $\text{Pd}-\sigma$ 键合炔酯络合物 $\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ (PPA), 产物为白色粉末, 在空气中稳定, 在氯仿、氯苯等含氯溶剂(除 CCl_4)中有很好的溶解性, 而且可部份溶于 THF、 CCl_4 、DMF、MeOH 等溶剂中, 但不溶于 HNEt_2 。Pd-双炔络合物的红外谱图(图 1)分别在 2120 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处显示 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}(\text{=O})-\text{O}$ 的特征吸收峰, 而在 3300 cm^{-1} 波数区的端位炔-氢特征吸收峰消失, 初步表明醋酸丙炔酯通过脱除端炔氢与 Pd 发生了 σ -键合反应, 其 ^1H -NMR 谱如图 2 所示。在 $\sigma = 7.40 \sim 7.75$ 、4.00 和 1.80 处分别显示三苯

膦配体苯氢质子(H_a)、键合炔烃的亚甲基在质子(H_b)和甲基质子(H_c)的特征化学位移, 并求得络合物中三种质子的数目比为 $\text{H}_a:\text{H}_b:\text{H}_c = 7.5:1:1.5$, 与理论值相符。络合物的元素分析值也与计算值相吻合(计算值: C 66.96; H 4.88; 实验值: C 66.82; H 4.86)。在 THF 溶液中, 络合物的 UV 谱(图 3, 曲线 ----)在 241.0nm 和 275.0nm 处有两

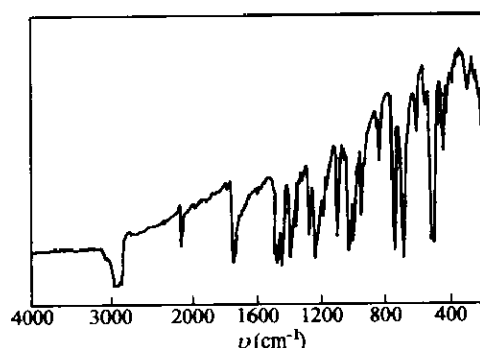


Fig. 1 Infrared spectrum of PPA(Nujol mull)

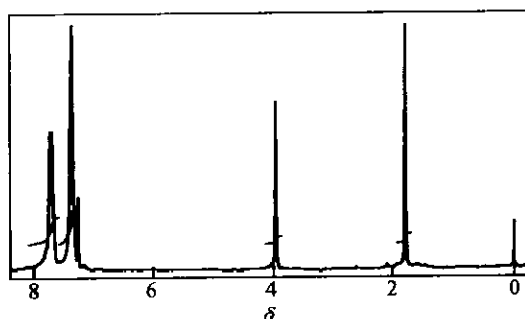


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PPA complex
Solvent: CDCl_3 ; Internal standard: tetramethylsilane

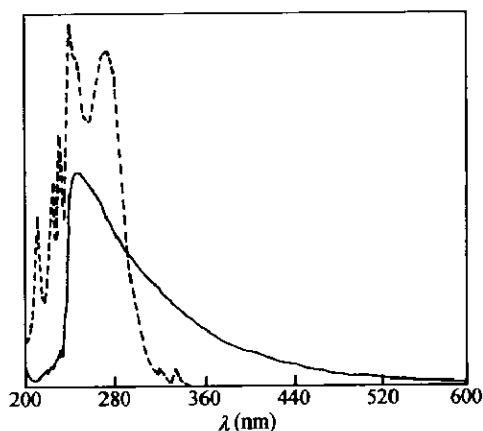


Fig. 3 UV spectra of PPA(---) and OPAT(—)
Solvent: CHCl_3

个强吸收峰,与 $\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})_2(\text{PPh}_3)_2$ 的 UV 谱相似^[11]. 由上可见,通过缩合反应合成了一种新的过渡金属 Pd- σ 键合双炔络合物——Pd($\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3$)₂(PPh₃)₂,其结构相似于络合物 Pd($\text{C}\equiv\text{CPh}$)₂(PPh₃)₂,为反式平面构型,属 D_{2h} 点群^[14].

2.1 聚合反应特征

过渡金属 Pd- σ 键合醋酸丙炔酯新络合物 (PPA) 是其键合单体——醋酸丙炔酯聚合的有效催化剂,在甲苯、CHCl₃、CCl₄、THF、甲醇、DMF 等多种有机溶剂中均显示催化活性. 研究发现,比较适合的溶剂体系是 CHCl₃ 和 CCl₄ 组成的混合溶剂体系,因为催化剂 PPA 和低聚物 OPAT 在 CHCl₃ 中都有很好的溶解性,有利于形成均相聚合体系;适量添加 CCl₄ 有利于提高转化率(表 1),但过多的 CCl₄ 会使催化剂在体系中的溶解性变差,导致聚合转化率降低,同时所得聚合物的溶解性也明显变差(见表 2),故两者适合的比为 V_{CHCl₃}/V_{CCl₄} = 1:1.

Table 1 Effect of mixed solvent on propargyl acetate (PAT) polymerization

Mixed solvent	Conversion (%)	Mixed solvent	Conversion (%)
CHCl ₃ /methanol	35	Chlorobenzene/CCl ₄	39
CHCl ₃ /CCl ₄	54	DMF/CCl ₄	35
(CH ₂ Cl) ₂ /CCl ₄	43	Toluene/CCl ₄	43
(CH ₂ Cl) ₂ /CHCl ₃	26	Toluene/CHCl ₃	26

Conditions: volume ratio of mixed solvents = 1, others are the same as Table 1

Table 2 Effect of CHCl₃/CCl₄ volume ratio

CHCl ₃ /CCl ₄ (volume ratio)	Solubility in THF (%)	Conversion (%)
1/0	100	19
3/1	92	47
1/1	88	54
1/3	75	38

Conditions: [PAT] = 5.6mol/L, [PPA] = 0.07mol/L, 10h, 60℃, N₂

催化剂浓度和单体浓度对聚合反应的影响分别如图 4 和表 3 所示. 适合的催化剂浓度为 0.07mol/L. 随单体浓度的增加,产物的溶解性明显变差,这与产物的分子量随单体浓度的增加而增大,从而导致分子间氢键作用力强有关. 适合的

单体浓度为 5.6mol/L.

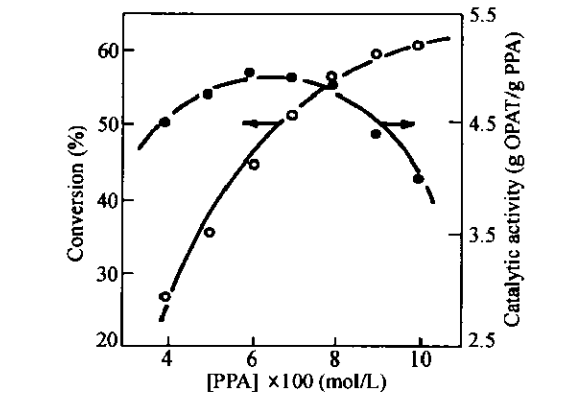


Fig. 4 Effect of catalyst concentration on PAT polymerization
(○) conversion (%);
(●) catalytic activity (gOPAT/gPPA);
Conditions: [PAT] = 5.6mol/L, V_{CHCl₃}/V_{CCl₄} = 1, 10h, 60℃, N₂

Table 3 Effect of monomer concentration [PAT] on PAT polymerization

[PAT] (mol/L)	Conversion (%)	Catalytic activity (gPPA/gOPAT)	M _n	M _w	MWD	Solubility in THF (%)
4.18	55	3.88	354	835	2.36	91
4.85	53	4.32	926	2462	2.66	88
5.60	54	5.10	2401	4515	1.88	88
6.06	50	5.19	1622	3034	1.87	70
6.73	47	5.35	1035	1986	1.92	42
7.41	47	5.96	377	821	2.18	48

Conditions: [PPA] = 0.07mol/L, V_{CHCl₃}/V_{CCl₄} = 1, 10h, 60℃, N₂

过渡金属钯炔络合物 PPA 催化的醋酸丙炔酯聚合,对聚合反应温度的变化较敏感. 随聚合温度增加,聚合转化率增加,但由于受 CHCl₃ 溶剂沸点(61.5℃)的限制,最高聚合温度为 60℃. 当聚合温度从 60℃ 降低到 40℃ 时,聚合转化率由 50% 降为 23%,且只能得到粘性产物,估计为几个链节的低聚物.

总之,适合的聚合反应条件为 [PPA] = 0.07mol/L, [PAT] = 5.6mol/L, CHCl₃/CCl₄ (volume ratio) = 1, 60℃, 经 10h 聚合,聚合转化率为 54%,产物为褐色粉末. 进一步延长反应时间,可提高聚合转化率,但聚合物的溶解性明显变差,故控制聚合反应时间为 10h.

2.3 聚合反应动力学行为

PPA 催化醋酸丙炔酯的聚合反应时间-转化

率曲线,如图 5 曲线(o)所示.可见在聚合开始后一段时间($t \leq 2\text{h}$),低聚合物得率与反应时间几乎成线性关系;当聚合时间超过 10h,得率增长明显趋缓,聚合反应速率降低.

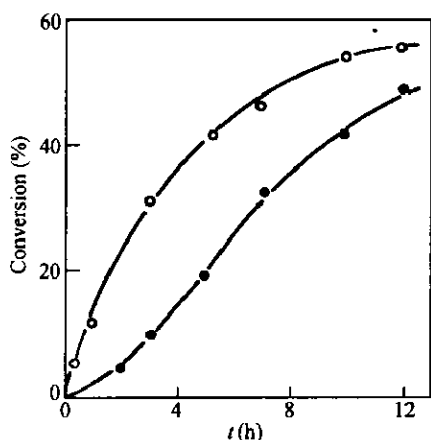


Fig. 5 Time-conversion curves for PAT polymerization with different catalysts
(○) PPA; (●) Pd-Cl;
Conditions: $[\text{PAT}] = 5.6\text{mol/L}$, $[\text{PPA}] = 0.07\text{mol/L}$, $V_{\text{CHCl}_3}/V_{\text{CCl}_4} = 1$, 60°C , N_2

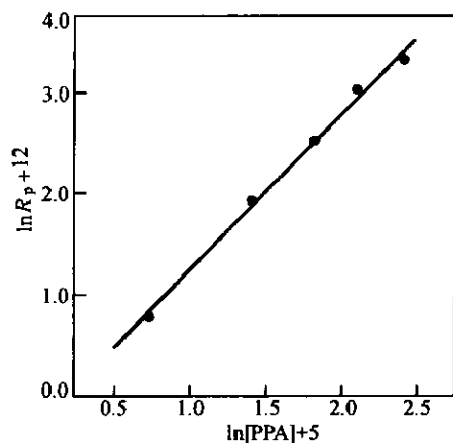


Fig. 6 Plot of $\ln R_p$ versus $\ln [\text{PPA}]$
Conditions: $[\text{PAT}] = 5.6\text{mol/L}$, $V_{\text{CHCl}_3}/V_{\text{CCl}_4} = 1$, 60°C , N_2

固定单体浓度,改变催化剂浓度,由聚合时间~转化率关系曲线的线性部份可求得相应催化剂浓度下的聚合表观速率 R_p ,以 $\ln R_p$ 对 $\ln [\text{PPA}]$ 作图,得一直线(图 6),其斜率为 1.5,表明聚合反应表观速率与催化剂浓度的关系为 $R_p \propto [\text{PPA}]^{1.5}$. 同样,在聚合反应初期,固定催化剂浓度,改变单体浓度(图 7),可求得聚合反应表观速率与单体浓度的关系为 $R_p \propto [\text{PAT}]^{1.5}$. 因此,聚合反应的表现速率方程可表示如下:

$$R_p = k_p [\text{PAT}]^{1.5} [\text{PPA}]^{1.5}$$

其中表观速率常数 k_p 为 $6.58 \times 10^{-4} \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ (60°C).

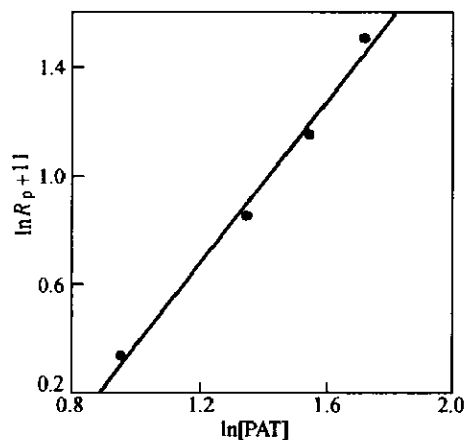


Fig. 7 Plot of $\ln R_p$ versus $\ln [\text{PAT}]$
Conditions: $[\text{PPA}] = 0.07\text{mol/L}$, $V_{\text{CHCl}_3}/V_{\text{CCl}_4} = 1$, 60°C , N_2

温度对聚合反应的影响如图 8 所示,不同温度下的聚合反应表观速率常数($\ln k_p$)与聚合温度($1/T$)成线性关系,显示了 Arrhenius 型的依赖性 ($k_p = Ae^{-E_a/RT}$),并求得聚合反应的表现活化能 E_a 为 110.2kJ/mol ,表明温度对聚合反应速率有较大影响.

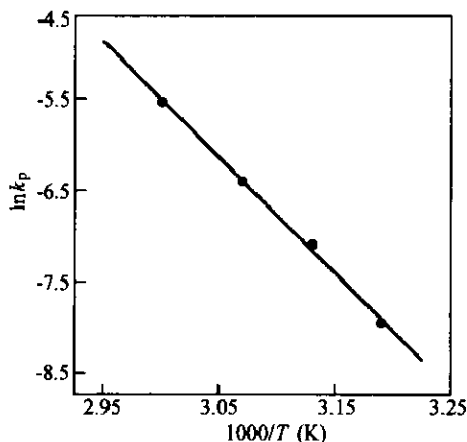


Fig. 8 Arrhenius plot of overall activation energy of PAT polymerization
Conditions: $[\text{PAT}] = 5.6\text{mol/L}$, $[\text{PPA}] = 0.07\text{mol/L}$, $V_{\text{CHCl}_3}/V_{\text{CCl}_4} = 1$, N_2

研究发现, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (Pd-Cl) 对 PAT 聚合也有催化活性. 图 5 比较了 PPA 和 Pd-Cl 分别催化 PAT 聚合的催化活性,从各自的时间-转化率曲线可见,在聚合初期,PPA 的催化活性明显

高于 Pd-Cl, 但随聚合反应时间的延长, 两者的催化活性渐趋相近, 因为在聚合过程中, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 中的 Pd-Cl 键可通过 PAT 的插入转化成 Pd-C 键, 且 Pd-C 键的活性高于 Pd-Cl 键的活性^[15]. 从而表明, PPA 中的 Pd-C 键对催化聚合起决定作用, 单体 PAT 中的 π 电子可能与催化剂中 Pd 原子空的 Pz 轨道之间先形成 π -配合物而被活化, 继而插入 Pd-C 键, 开裂 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键进行链增长^[16]. 同时, 添加对苯二酚对聚合无阻聚作用, ESR 跟踪聚合反应初期 ($t \leq 1\text{h}$) 无自由基信号产生, 添加甲醇对聚合无抑制作用, 聚合反应表观活化能较大, 聚合物分子量随聚合时间的延长而增大, 这些实验事实表明该聚合反应既不是自由基聚合也不是离子型聚合, 而是显示逐步配位聚合的特征. 此外, 由于炔氢较活泼, 易发生链转移终止, 因此产物分子量不高. 进一步的研究还在进行中.

2.4 醋酸丙炔酯低聚物的表征

由 PPA 催化所得的醋酸丙炔酯低聚物为褐色粉末, 比聚丙炔醇有更好的溶解性, 能溶于 CHCl_3 、THF 等溶剂. 醋酸丙炔酯低聚物的红外光谱 (见图 9, 曲线—) 分别在 1740cm^{-1} 和 1230cm^{-1} 处显示了 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ 的特征

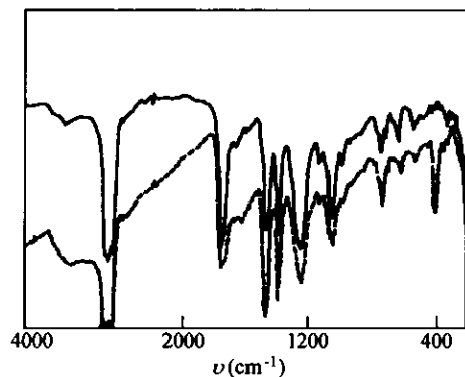


Fig. 9 Infrared spectra of OPAT (—) and DOPAT (---) (Nujol mull)

吸收峰, 而在 2130cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的特征吸收峰消失, 呈现 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰 (1650cm^{-1}), 表明醋酸丙炔酯低聚物 (OPAT) 已合成并含有共轭

双键结构. 低聚物的 UV 光谱 (见图 2) 在 $380 \sim 600\text{nm}$ 之间显示宽的 $\pi-\pi^*$ 的特征吸收峰, 进一步表明醋酸丙炔酯低聚物的主链含 π -共轭结构. 以 THF 为溶剂, 用 GPC 法测得可溶的醋酸丙炔酯低聚物的重均分子量为 4500, 数均分子量为 24000.

2.5 聚合物的掺杂和湿敏响应

醋酸丙炔酯低聚物 (OPAT) 为褐色粉末, 经 FeCl_3/THF 均相掺杂后, 齐聚物的颜色明显转深, 变为黑褐色. 铁掺杂含量为 6.5%. 其红外谱图 (见图 9, 曲线---) 显示 $\text{C}=\text{C}$ 共轭特征吸收峰由本征样品的 1650cm^{-1} 处红移到 1600cm^{-1} , 这是由低聚物分子和掺杂剂分子之间的电荷转移作用所引起, 与 FeCl_3 掺杂的聚丙炔醇的 $\text{C}=\text{C}$ 共轭特征吸收峰的红移相似^[16].

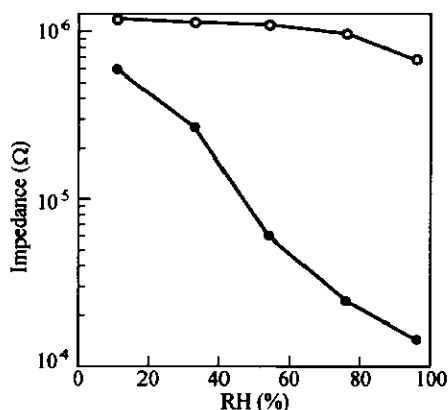


Fig. 10 Humidity responses of sensor based on OPAT (○) and doped OPAT (DOPAT) (●), respectively

图 10 比较了未掺杂的 OPAT 与 FeCl_3 掺杂的醋酸丙炔酯低聚物 (DOPAT) 的湿敏响应. 由图可见, 未掺杂的 OPAT 基本没有湿敏响应, 元件阻抗很大; 经 FeCl_3 掺杂后, DOPAT 显示较好的湿敏响应, 当相对湿度 (RH%) 从 11% 增至 96% 时, DOPAT 的阻抗降低近两个数量级 ($10^6 \sim 10^4 \Omega$), 在几乎全部湿度范围内 (RH%: 11% ~ 96%) 显示良好的湿敏响应. 由此可见, 采用 FeCl_3/THF 溶液掺杂 OPAT, 能够使醋酸丙炔酯低聚物显示湿敏特性. 进一步的研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Bearzotti A, D'Amico A, Furlani A, Lucci G, Russo M V. *Sensors and Actuator*, 1992, B7: 451~454
- 2 Furlani A, Lucci G, Russo M V, Bearzotti A, D'Amico A. *Sensors and Actuator*, 1992, B8: 123~126
- 3 Yoshimura K, Kitade T, Kitamura K, Hozumi K. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 1011~1024
- 4 Hozumi K. *Pure Appl Chem*, 1988, 60: 697~702
- 5 Jakobsen R J. *Polymer Preprints*, 1970, 11(2): 1150~1153
- 6 Lu Z H(卢钟鹤), Chen T H(陈镜泓), Yang Y S(杨映松), Li Y H(李耀恒), Shi L L(石丽玲), Xu Y G(许耀光), Fan Z L(范仲礼). *Chemistry(化学通报)*, 1987, 3: 1~12
- 7 Furlani A, Russo M V, Carusi P, Licoccia S, Leoni E, Vanlenti G. *Gazz Chim Ital*, 1983, 113: 671~675
- 8 Gal Y S. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1995, A32: 61~69
- 9 Mariya M, Kimura M, Yamashita T. *Kobunshi Kagaku*, 1971, 28: 152~155
- 10 Akopyan L A, Tsatnryan I S, Genorkyan S B, Matsoyan S G. *Arm Khim Zh*, 1982, 35: 601~607
- 11 Yang M J, Zheng M, Furlani A, Russo M V. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1994, 32: 2709~2713
- 12 Yang M J, Sun H M, Gasalbore-Miceli G, Camaioni N, Mari C-M. *Synth Met*, 1996, 81: 65~69
- 13 Tayim H A, Bouldoikian A, Awad F. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32: 3799~3803
- 14 Masai H, Sonogashira K, Hagihara N. *J Organomet Chem*, 1971, 26: 271~276
- 15 Hosokawa H, Calvo C, Lee H B, Maitlis P M. *J Amer Chem Soc*, 1973, 95: 4914~4923
- 16 Furlani A, Russo M V, Longo A, Yang M J. *Polymer*, 1997, 38: 183~189

SYNTHESIS AND HUMI-SENSITIVITY OF OLIGOMER OF
PROPARGYL ACETATE

YANG Mujie, SUN Hongmei

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

LING Mingfang

(Department of Information and Electronics Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A π -conjugated soluble oligomer of propargyl acetate (OPAT) was synthesized with a novel palladium acetylide catalyst $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ (PPA). Its molecular weight ($\bar{M}_w$) is 4500. Some features and kinetic behavior of PAT polymerization with PPA catalyst are described and discussed. The overall polymerization activation energy was found to be 110.2 kJ/mol and the rate equation can be expressed as $R_p = k_p [\text{PAT}]^{1.5} [\text{PPA}]^{1.5}$, where $k_p = 6.58 \times 10^{-4} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The oligomer (OPAT) doped with a solution of FeCl_3 in THF exhibits humi-sensitivity. The impedance of doped OPAT (DOPAT) varies about two orders of magnitude ($10^6 \sim 10^4 \Omega$), when relative humidity (RH%) changes from 11% to 96%.

Key words Propargyl acetate, Oligomer, Transition-metal acetylide, Humi-sensitivity