

稀土催化聚乙炔的拉曼光谱研究*

曹 镛

(中国科学院化学研究所, 北京)

赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

比较了用稀土和白川催化体系, 制备的70%顺式含量及全反式聚乙炔的拉曼光谱及其随激发光源波长的变化。报道了用稀土催化体系制备的可溶性聚乙炔的拉曼光谱。这些实验结果支持导致反式聚乙炔拉曼异常的主要原因是反式聚乙炔链段共轭长度分散的解释。

关键词 拉曼光谱、稀土催化剂、聚乙炔

聚乙炔作为典型的导电聚合物受到广泛的注意。其一系列独特的电、磁和光谱特性, 近十年来得到深入的研究^[1,2]。其中对反式聚乙炔共振拉曼光谱的异常行为研究甚多。突出的是反式聚乙炔的C=C、C—C全对称伸缩振动峰的位置、峰形都随激发光源波长而发生明显变化^[3]。对于这种异常的起因文献中有几种不同的解释。早在高电导聚乙炔研究开始之前 Ivanova 等^[4], 已观察到反式多烯的拉曼谱峰随双键数目的增长向低波数侧位移。基于这一实验事实, 一种看法认为由热异构化所得到的反式聚乙炔的共轭长度是不均一的。热异构化所产生的缺陷使 π 电子区域于不同共轭长度的链段上。不同共轭长度的链段具有不同的吸收波长, 因此, 与之发生拉曼共振的激发光源波长也不同, 这就导致了改变激发光源时共振拉曼谱峰的位移及峰形的改变^[5]。在这一看法的前提下, 提出了一系列简化的理论处理模型^[6-8]。另一方面 Mele^[9] 则提出是反式聚乙炔中的长共轭链段的热荧光导致了拉曼异常。早期实验结果似乎支持这一解释, 然而最近有关反斯托克斯拉曼谱线的观测^[10]则表明这一机制, 不是导致反式聚乙炔拉曼异常的主要因素。

我们曾报道用稀土催化体系合成的聚乙炔膜有较好的线性, 较少交联^[11], 估计它会有较规整的共轭长度。因此, 比较用稀土和白川催化剂合成的聚乙炔(下文中分别表示为Ln-PA 和 Ti-PA)的拉曼光谱将有助于对反式聚乙炔共振拉曼谱峰异常机制的认识。本文拟对有关结果作一初步报道; 报道用稀土催化剂合成的可溶性聚乙炔的拉曼光谱, 同时在此基础上讨论反式聚乙炔共振拉曼异常的起因。

实 验 部 分

Ln-PA^[11]、Ti-PA^[12] 分别按文献方法合成。混合型聚乙炔是-78℃下制备的全顺

* 1988年2月23日收到。本工作得到国家科学基金的部分资助。

式聚乙炔纯化处理后在室温下放置一定时间顺式含量降至约 70%。这时聚乙炔在室温下异构化速度已十分缓慢。全反式聚乙炔膜由顺式聚乙炔在动态真空下 200℃ 加热半小时制得,可溶性聚乙炔按文献[13]制备,呈粘稠状液体。膜状试样紧贴于 DILOR RT-30 型拉曼光谱仪旋转样品池的内壁,粘稠状液体样品涂于旋转样品池的内壁,在高速旋转下测定拉曼位移。激发光源用氩离子激光器的 488.0 及 514.5nm 谱线。

结 果 与 讨 论

由于顺式聚乙炔无拉曼异常,文献中对聚乙炔的研究均集中于全反式聚乙炔。我们

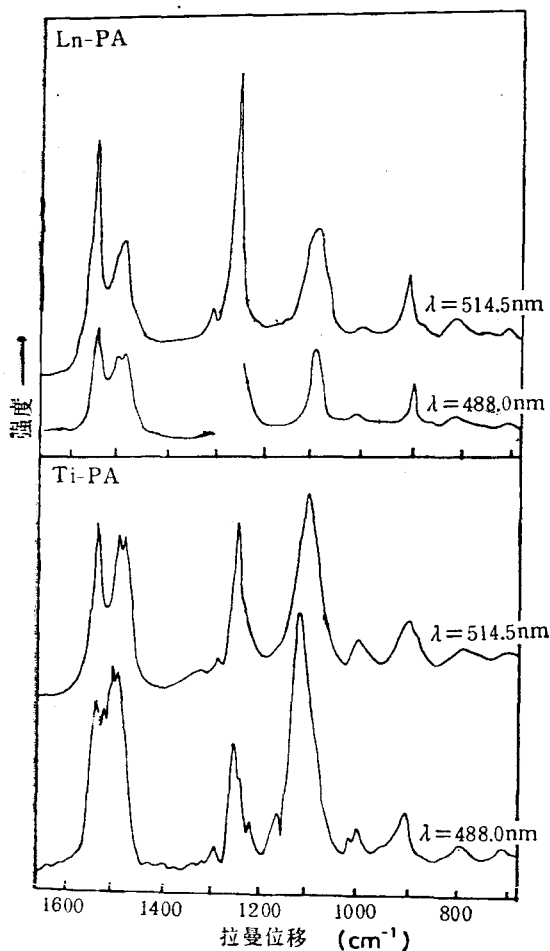


图1 70% 顺式含量聚乙炔 (Ln-PA 与 Ti-PA) 的拉曼光谱

发现若用部分异构化的聚乙炔样品可以得到一些新的信息。图 1 给出 70% 顺式含量 Ln-PA 和 Ti-PA 在 488.0 和 514.5nm 激发光源下拉曼谱线的比较。从图中可以看出 1540 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处的顺式 C=C 和 C—C 全对称伸缩振动^[3]的位置不论对 Ti-PA 或 Ln-PA 均不随激发波长而改变呈二个锐的窄峰。但是相应于反式聚乙炔链段的 1480 和 1100 cm^{-1} 附近的全对称伸缩振动随激发波长的改变发生很大的变化。特别是对 Ti-PA 在 488.0nm 激发下整个峰向高波数侧位移,在 1530 cm^{-1} 处可分辨出新的肩峰。这与文献中拉曼光谱随激发波长的改变是一致的。从表 1 中所列出的谱峰位移数据可以看出 Ln-PA 的反式谱峰位移比 Ti-PA 约小 10 cm^{-1} 。如前所报道^[1,2] Ln-PA 比 Ti-PA 有较好的线性,较少交联,应有较规整的共轭长度。因此我们可以看出 Ln-PA 与 Ti-PA 反式拉曼谱峰位移在二种激发波长的区别与共轭长度分散模型是一致的。

从图 1 中还可以发现随激发波长的改变对应于顺式和反式 C=C 和 C—C 伸缩振动峰的相对强度发生变化。这一变化对 Ti-PA 更为显著。由于实验中

采用了旋转样品池,样品膜在激光照射下不会有明显升温,测试前后对样品的红外光谱测定表明顺式含量无明显变化,交替用 488.0 与 514.5nm 激发波长反复测定多次,这一相对强度的变化反复出现,进一步排除了这一相对强度的变化是由顺反异构化所引起的可能性,因为聚乙炔的顺式向反式的异构化是不可逆的。我们曾报道用白川催化体系在用四

氢呋喃或苯甲醚作溶剂时可以得到球晶状形态聚乙炔^[14]。对于这类不同形态的聚乙炔我们也同样观察到了这种相对强度的变化。

表1 Ln-PA 与 Ti-PA 在 514.5 和 488.0nm 激发光下的拉曼谱峰观测值

激发波长 (nm)		514.5		488.0	
聚乙炔类别	拉曼峰值 (cm ⁻¹)	顺式	反式	顺式	反式
70% 顺式聚乙炔	Ln-PA	1538		1540	
			1478		1498
		1250		1250	1483
			1090		1100
	Ti-PA	900		905	
		1540		1540	
			1498		1530
			1488		1508
全反式聚乙炔	Ln-PA	1250		1250	
			1105		1492
		910		908	1118
	Ti-PA				
			1490		1500
			1100		1100
			1475		1480
可溶性聚乙炔			1100		1100
					1550
			1520		1527.5
			1130		1132.5

顺反聚乙炔链段振动模相对强度随激发波长的变化很难用 Mele 的热萤光理论来解释。但如果我们从共轭长度分散模型出发对此现象可以作出合理的说明。从这一模型出发,可以推测 Ti-PA 的共轭长度分布较宽,且短共轭长度链段相对较丰。当激发波长由 514.5nm 改变为 488.0nm 时,对应于较短共轭长度的共振拉曼散射强度激增,而相应于顺式链段的振动峰强度在这二个波长范围内无明显改变^[15],从而引起二者相对强度的变化。Ln-PA 的这一相对强度变化小得多,说明 Ln-PA 的共轭长度分布较窄,并且短共轭长度的链段含量远较 Ti-PA 为少。此结果与图 1 中 Ln-PA 和 Ti-PA 1480cm⁻¹ 附近反式聚乙炔链段振动峰在 488.0 和 514.5nm 激发波长下的区别相一致。以上结果进一步支持共轭长度的分散是引起反式聚乙炔拉曼异常的主要原因。

图 2 比较了全反式 Ln-PA 与 Ti-PA 在 514.5 与 488.0nm 波长激发下的拉曼光谱。从图 1 和图 2 可以看出异构化后二种聚乙炔反式链段谱峰位移在不同激发波长下的光谱较未经高温处理的混合式聚乙炔要小得多,而且 Ln-PA 与 Ti-PA 在热处理前后的变

化方向不同。Ln-PA 经热处理后反式谱峰向高波数侧位移, Ti-PA 则相反。按共轭长度分散模型, 这表明在高温异构化过程中的 Ti-PA 的共轭长度有所增长, 而 Ln-PA

则有所降低。对 Ti-PA 来说这只能是由于混合链段中的顺式链段在异构化过程中向反式转化的结果。Robin^[16] 等基于白川催化聚乙炔 X-衍射结果, 提出顺反异构是在同一条顺式链, 甚至是整个小片晶区内

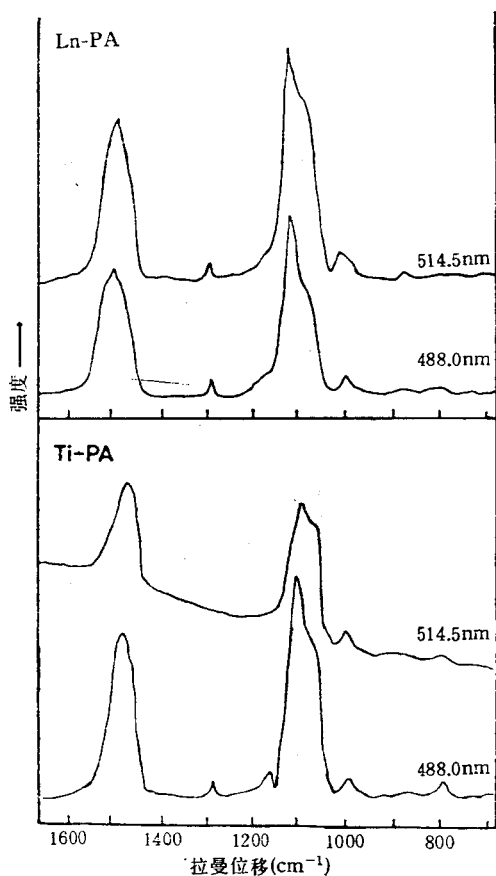


图2 反式聚乙炔 (Ln-PA 与 Ti-PA) 的拉曼光谱

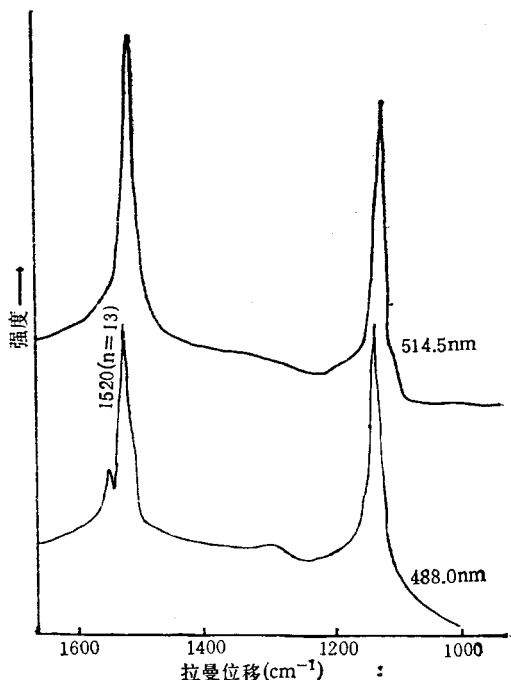


图3 可溶性稀土催化聚乙炔的拉曼光谱

整体地发生, 即不可能存在反式链段与顺式链段混合链。这一结论与我们上述实验结果相矛盾。按 Robin 等的结论则混合型与全反式型中反式链段的共轭长度分布不应有明显区别, 更不可能发生 Ti-PA 中所观察到的共轭长度增加的现象。

Ln-PA 在热异构化过程中共轭长度降低说明, 在热异构化过程中产生了比 Ti-PA 多的新缺陷。这很可能是 Ln-PA 中稀土催化剂较难完全洗净所致。二种不同聚乙炔在热异构化前后共轭长度向不同方向变化表明在热异构化前后控制共轭长度的主要机制是不同的。ESR^[17] 测定已经表明, 全反式聚乙炔中控制共轭长度的是热异构化过程中在链上所产生的自由基(物理学家称为孤子)。而热异构化前控制反式链段长度的则是共轭链上的顺式链节。热异构化过程中顺式链段向反式链段的转化, 一般说来应导致反式链段共轭长度增加, 而热致自由基的产生将导致其降低。Ti-PA 与 Ln-PA 在热异构化过程中共轭长度向相反方向变化说明, Ti-PA 前一过程占优势, Ln-PA 后者占优势。这使二者随激发波长变化的差别小于相应的混合式聚乙炔。

图 3 示出用稀土催化体系制备的可溶性聚乙炔的拉曼光谱。图中观察不到任何顺式链段的振动谱峰,说明按文献^[13]条件在室温下制备的可溶性聚乙炔具有全反式结构。由于所观察到的谱峰很窄且在 514.5 和 488.0nm 波长激发下二者峰的位移很小(表 1),表明可溶性聚乙炔的共轭长度分布较窄。按照全反式多烯 $C=C$ 伸缩振动拉曼谱峰波数与共轭长度关系公式^[18],从图 3 的结果计算出的可溶性聚乙炔的平均共轭长度约为 12—13。VPO 测定的数均分子量约为 600。由此可以推断这种聚乙炔中平均每个分子链上约有一个缺陷。

值得注意的是当用 488.0nm 波长激发时可分辨出在 1550cm^{-1} 处(按文献[18]的公式计算 $n=9$)的小肩峰。这一实验结果似乎表明这类聚乙炔中共轭长度的分布有二组可几分布。Kuzmany^[19]曾提出聚乙炔拉曼线形是由二组共轭链段(短共轭链段的晶区与长共轭链段的非晶区)所决定的统计模型。据此模型计算的拉曼谱峰线形与实验符合很好。可溶性聚乙炔的分子量及共轭长度虽远不够统计要求,但也观察到类似结果。这似乎说明了聚乙炔中共轭长度的分布不是均匀的。

由以上结果我们可以得出:

(1) 通过比较部分异构化及全反式 Ln-PA 和 Ti-PA 聚乙炔的拉曼光谱及其随激发波长改变的变化说明共轭长度的分散是导致反式聚乙炔拉曼异常的主要原因;(2)顺反异构化不是在一条顺式链或某个顺式晶区同时发生,而是随异构化的进展反式链段在链上逐步增长。(3) 对共轭长度分布较窄的可溶性聚乙炔拉曼光谱的观测进一步支持了上述结论。

致谢 潘平来同志在拉曼测试中给予帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 曹镛,大自然探索,1935,(4),35.
- [2] Skotheim, Ed., "Handbook of Conducting Polymers", Dekker, N. Y., 1986, vols. 1&2.
- [3] Shirakawa, H., Ito, T. and Ikeda, S., *Polymer J.*, 1973, 4, 460.
- [4] Ivanova, T. M., Yanovskaya, L. A. and Shorygin, P. P., *Opt. Spectroscopy*, 1965, 18, 75.
- [5] Harada, I., Tasumi, M., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Chem. Lett.*, 1978, 1411.
- [6] Kuzmany, H., Imhoff, E. A., Fitchen, D. R. and Sarhangi, A., *Phys. Rev.*, 1982, B26, 7109.
- [7] Lefrant, S., Faulques, E., Brivio, G. P. and Mulazzi, E., *Solid State Commun.*, 1985, 53, 583.
- [8] Vardeny, Z., Ehrenfreund, E., Brafman, O. and Horovitz, B., *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 51, 2326.
- [9] Mele, E. J., *Solid State Commun.*, 1982, 44, 827.
- [10] Eckhardt, H., Steinhäuser, S. W., Chance, R. R., Schott, M. and Silbey, R., *Solid State Commun.*, 1985, 55, 1075.
- [11] 曹镛、王佛松、赵晓江、钱人元,科学通报,1984,153.
- [12] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11.
- [13] 胡孝东、王佛松、赵晓江、严德岳,高分子学报,1987,4,299.
- [14] Wang, F., Zhao, X., Cao, Y. and Qian, R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, 3, 77.
- [15] Fitchen, D. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 83, 95.
- [16] Robin, P., Rouget, J. P., Comes, R., Gibson, H. W. and Epstein, A. J., *J. Physique*, C3, 1983, 44, 77.
- [17] Weinberger, B. R., Kaufer, J., Heeger, A. J., Pron, A. and MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev.*, 1979, B20, 223.
- [18] Lichtman, L. S., Finchen, D. B. and Temkin, H., *Synth. Metals*, 1979/1980, 1, 129.
- [19] Kuzmany, H., *Pure and Appl. Chem.*, 1985, 87, 235.

RESONANCE RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES ON POLYACETYLENE PREPARED BY RARE-EARTH CATALYST

CAO Yong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ZHAO Xiaojiang and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Resonance Raman spectra and its dependence on the excitation photon energy of partially isomerized and all trans-polyacetylene prepared by rare-earth catalyst were compared with that of polyacetylene prepared by Shirakawa's catalyst. Resonance Raman spectra have been reported firstly for soluble polyacetylene prepared by rare-earth catalyst. The observed results seem to support the consideration of that the observed Raman anomaly for trans-polyacetylene is originated from dispersion of conjugation length in polyacetylene chain.

Key words Raman spectroscopy, Polyacetylene, Rare-Earth catalyst