

共軛高分子的研究 IV. 以丁基鋰與四氯化鈦組合的催化劑的苯乙炔聚合*

劉有成 伍宣池 張金倉 石忠孝
(蘭州大學化學系)

利用 Ziegler 型催化劑進行炔烴聚合的研究在近年來受到了注意^[1,2]。最近, Watson 等^[3]以丁基鋰與四氯化鈦組合的催化劑進行乙炔、丙炔、丁炔-1 的聚合, 得到不溶性的聚合物, 不過產率很低。我們利用丁基鋰與四氯化鈦組合的催化劑進行了苯乙炔的聚合, 發現這個聚合反應很容易進行, 得到可溶于苯的低聚物及不溶于苯的高聚物。現將結果簡報于後。

催化劑

丁基鋰是按文獻[4]方法, 以己烷為溶劑, 在純化氮氣下, 由金屬鋰與 1-氯丁烷的反應制得。丁基鋰的濃度按文獻[5]的方法測定為 0.6349N。四氯化鈦為上海開明化學廠出品, 化學純試劑。

聚合試驗結果

聚合試驗是在裝有滴液漏斗、電動攪拌器的 100 毫升三頸瓶中进行。預先用純化的氮氣細心排除系統中的空氣, 引入丁基鋰溶液, 接着加入四氯化鈦, 在不斷攪拌下加入苯乙炔, 反應瓶以冰水冷卻。聚合反應很快進行。將沉淀物用苯及稀鹽酸處理, 分出苯層。不溶物再用濃鹽酸加熱處理, 以稀鹽酸及水洗滌, 在真空中 40° 干燥至恆重。苯溶液用甲醇沉淀, 所得聚合物在干燥後, 再用苯溶解, 以甲醇沉淀, 并用甲醇洗滌, 在真空中 40° 干燥至恆重。結果列于表 1 中。

表 1 以丁基鋰與四氯化鈦組合的催化劑的苯乙炔聚合

催 化 劑		苯乙炔用量 克	溶于苯的聚合物		不溶于苯的聚合物		总 产 量 克	总 产 率 %
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 毫克分子	TiCl_4 毫克分子		重量, 克	顏 色	重量, 克	顏 色		
6.35	6.68	4.65	0.70	褐 黃	0.36	棕 黃	1.06	23
3.18	1.14	4.65	0.40	淺褐黃	0.50	棕 紅	0.90	19
8.05	2.28	4.65	0.85	褐 黃	0.24	深 褐	1.09	25
4.56	0.91	4.65	0.87	淺 黃	—		0.87	18
5.36	0.91	4.65	0.93	淺 黃	—		0.93	20
19.10	2.28	4.65	0.23	淺 黃	0.52	褐 黃	0.75	16
5.07	0.57	4.65	0.16	淺 黃	0.55	棕 黃	0.71	15

所得聚合物的元素分析与 $(\text{C}_8\text{H}_6)_n$ 式基本符合。

* 1964 年 4 月 29 日收到。

分析: $(C_8H_6)_n$

計算值%: C, 94.08; H, 5.92。

實驗值%: 溶于苯的部分: C, 92.66, 92.28;
H, 6.11, 6.03。

不溶于苯的部分*: C, 90.31, 90.27;
H, 5.94, 6.03。

可溶于苯的聚合物用冰点下降法在苯溶液中測定其平均分子量, 它們均在 1100 左右。

聚合物的紅外光譜

聚合物的溶于苯部分及不溶于苯部分的紅外光譜见图 1。两者十分相似, 并且与作者^[6]以前报导的用三氟化硼催化剂所得的聚苯乙炔的紅外光譜亦頗类似, 因此聚合物可能具有如下的綫型結構:

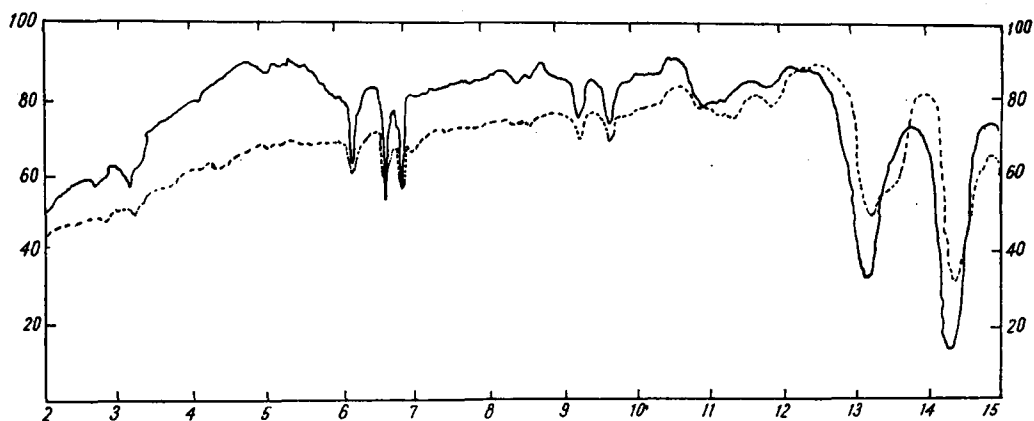
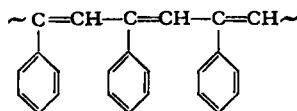


图 1 聚苯乙炔的紅外光譜

实綫: 可溶于苯的級分

虛綫: 不溶于苯的級分

聚合物的 X 射綫衍射图表明, 不溶于苯的部分具有較明显的結晶性質, 溶于苯的部分則无。

电导測定的結果表明, 溶于苯的聚苯乙炔在室温的导电率为 10^{-11} 欧姆⁻¹·厘米⁻¹ 数量級, 其电阻与温度的依賴关系 (图 2) 符合下列关系式:

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta E/KT}$$

对溶于苯的聚苯乙炔进行了磁化率的測定, 其順磁磁化率为 0.2×10^{-6} cgs 单位。

关于催化剂中鋇-鈦比对聚合反应及聚合物的結構的影响, 我們准备作进一步的研究。

* 根据发射光譜的測定, 其中尚含有以下杂质: SiO_2 , 3%; B, 0.3%; Li, 0.3%; Ti, 0.2%; Al, 0.1%; Mg, 0.1%。

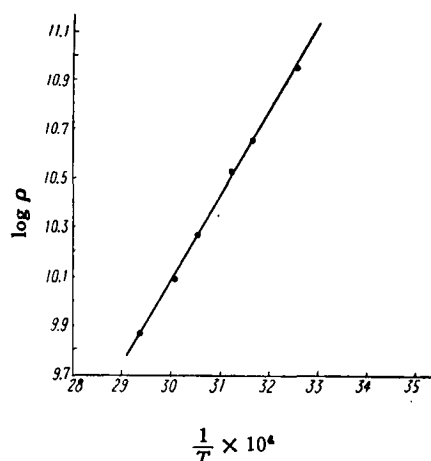


图2 聚苯乙炔的电阻与温度的关系

致谢: 本文报导的红外光谱承中国科学院兰州化学物理研究所代为测定; X射线衍射及发射光谱的测定承地质部西北地质科学研究所兰州中心实验室代做; 元素分析由本系黄殿羣同志所做, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Italian Patent 530, 753 (July 15, 1955); Chem. Abst. **52**, 15128 (1958).
- [2] A. A. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомогл. Соед. **1**, 1817 (1959).
- [3] W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr., L. G. Lands, J. Polymer Sci. **55**, 137 (1961).
- [4] H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).
- [5] H. Gilman, A. H. Haubein, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944).
- [6] 刘有成、伍宜池等, 科学通报 **1964**, (1), 62; 中国科学, **13**, 1166 (1964)。

STUDIES ON CONJUGATED POLYMERS IV.

THE POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE WITH *n*-BUTYL LITHIUM-TITANIUM TETRACHLORIDE CATALYST

LIU YU-CHENG, WU SHUAN-CHIH, ZHANG JENG-CHANG AND ZHI ZHONG-XIAO

(Department of Chemistry, Lanchow University)

ABSTRACT

In the presence of catalyst composed of *n*-butyl lithium and titanium tetrachloride in *n*-hexane solution in a nitrogen atmosphere the polymerization of phenylacetylene took place readily producing polyphenylacetylene in moderate yields. The polymers were partly soluble in benzene and the soluble fraction had an average molecular weight around 1100. The infrared spectra of the polymers showed that they probably have the linear conjugated polyene structure. Electrical measurements of the benzenesoluble fraction indicate a conductivity around $10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature and a resistance-temperature relationship which is typical of semiconductors. Magnetic measurements of the same fraction show a paramagnetism of 0.2×10^{-6} cgs unit.