

· 研究简报 ·

乙炔在钪配合物催化体系下的聚合*

曹 阳 孙鹤才 刘素芬 王志明

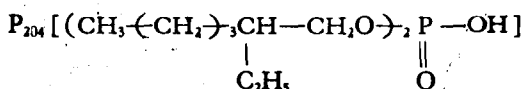
(苏州大学化学系, 江苏苏州)

关键词 定向聚合、聚乙炔、钪的高配合物、三乙基铝

聚乙炔掺入杂质后, 做为高分子导电材料已引起人们的极大关注。有关聚乙炔(下称 PA) 的合成、结构及性能测试, 以及电池研究已有很多报道。其催化剂体系已有关于 Ti、V、Cr、W、Fe、Mo、Ni 和 Co 等过渡金属化合物, 稀土化合物合成 PA 的报道。本文进行了应用重元素钪的高配合物 $[\text{Th}(\text{P}_{204})_3\text{Cl}_4]$ 与三乙基铝组合作为催化剂、使乙炔在常温下定向聚合的研究, 得到具有金属光泽银白色的 PA。顺式含量为 80%, 并对 PA 薄膜进行了初步表征。

1. 原料及试剂

乙炔为上海吴淞化工厂产品, 经浓硫酸、饱和亚硫酸氢钠、无水氯化钙、五氧化二磷、活性碳、3A 分子筛、 γ -氧化铝以及烷基铝/苯处理。三乙基铝系西德 ROTH 产品, 按 100% 计算活性铝含量。



为化学试剂。Th 配合物按文献[10]方法制备。其它试剂均为分析纯, 事先再经干燥、重蒸。N₂ 纯度为 99.999%, 再经 DC-IB 型氮气纯化装置处理。

2. 聚合过程及后处理

整个反应严格控制在无水、无氧状态, 一切操作均在氮气氛围下进行。于锥形聚合瓶中加入 1.0g Th 配合物, 30ml 氯苯、0.6ml 三乙基铝, 然后以 40ml/min 速度通入乙炔, 溶液立即变成血红色。30min 后成为血红色胶冻状产物, 放置过夜, 产物变稠厚, 成块以至不流动。加入 10% HCl/C₂H₅OH 溶液破坏未作用的催化剂体系。用无水乙醇洗涤至中性, 甲苯洗涤三次, 抽滤, 真空干燥。

3. 样品分析

元素分析采用意大利 CARLOERBA 公司 MOD 1106 型元素分析仪, 用美国 DIGILAB 公司 FTS-20E 型红外光谱仪、日本 JES-3BX 型顺磁共振仪、荷兰 PHILLIPS SEM-501B 扫描电镜、日本理学电机株式会社 D_{max}/IIIIB 型 X 射线衍射仪测定样品。电阻率测定采用四探针方法。

4. PA 薄膜的表征

* 1986 年 8 月 7 日收到。

以氯苯作溶剂, PA 得率高, 光泽好, 顺式组分含量也高, Al/Th (克分子比) 为 8—12, 聚合温度在 22℃ 左右, 乙炔气速 40ml/min, 通气时间 30min, 密置 20hr 左右是较好的成膜条件。

Th 配合物催化合成的 PA 薄膜具有银白色金属光泽, 不溶于任何溶剂, 无法用常规方法测定其分子量。聚合过程中, 随 Al/Th 比增大, 产物由血红色变为棕色, 甚至黑色, PA 薄膜久置于空气中, 即变脆成黑色粉末。

样品经元素分析。实验值: C86.34%、H7.72%; 计算值: C92.26%、H7.74%。符

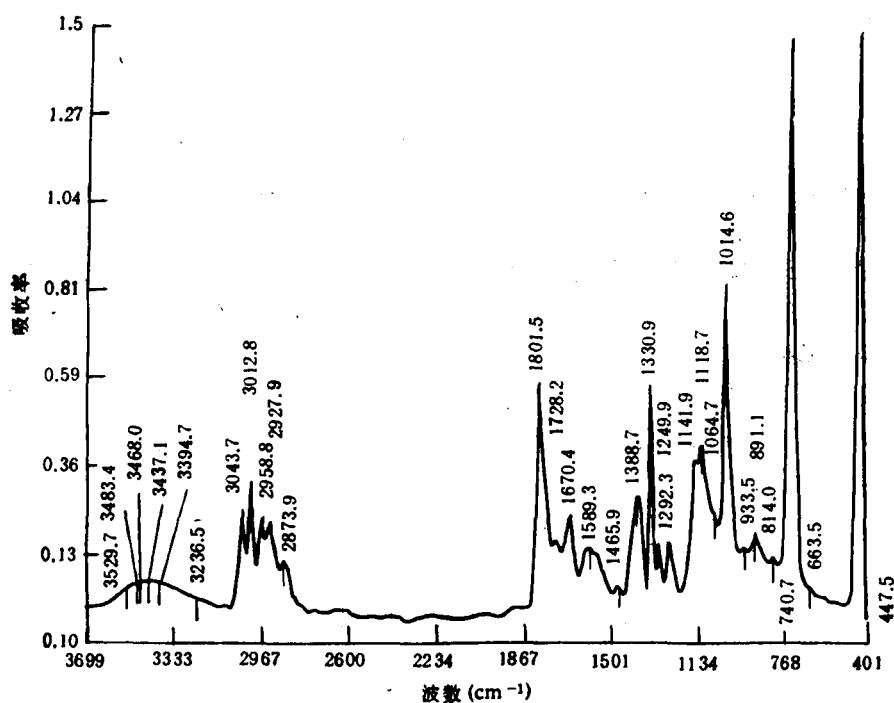


图1 聚乙炔样品的红外光谱图

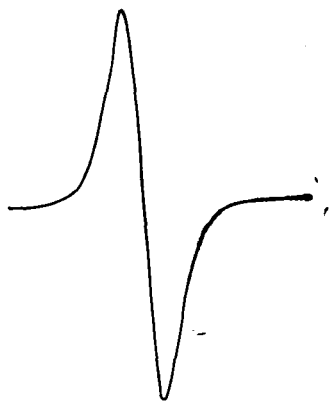


图2 聚乙炔样品的顺磁共振谱图



图3 聚乙炔样品的扫描电子显微图

合 $-(CH)_x$ 结构。

红外光谱如图 1 所示。选用 740cm^{-1} 和 1015cm^{-1} 处的顺式和反式 C—H 面外振动吸收峰定量分析 PA 中 Cis 式或 trans 式结构的含量, 按文献[1]方法算得顺式组分含量为 80%。

PA 样品的顺磁共振谱如图 2 所示。具有 g 值为 2.00 的吸收。图 3 为 PA 薄膜扫描电子显微照片, 从中可以清晰地看到, 本样品与白川法制得的 PA 薄膜相同。也具有多孔微纤维的结构。

X 射线衍射分析如图 4 所示。结果表明钽络合催化的 PA 膜具有高结晶性特征。在布拉格角 $2\theta = 23.3^\circ$ 处有一强而锐的反射, 晶面间距为 $d = 3.814 \text{ \AA}$ 。

5. PA 膜电阻率的测定

用四探针方法测定了 PA 样品的电阻率, 一般在室温下为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。电阻率随温度变化可以改变 5—6 个数量级, 如图 5 所示。

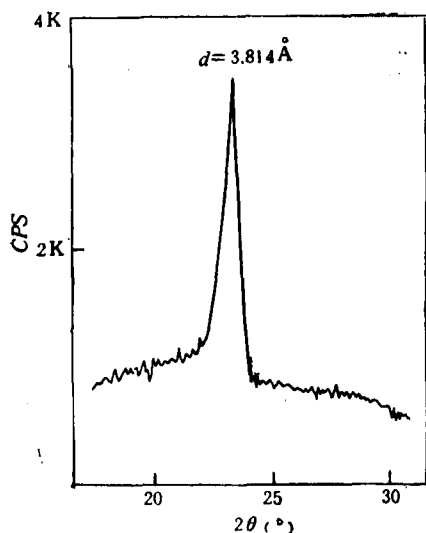


图 4 聚乙炔样品的 X 射线衍射图

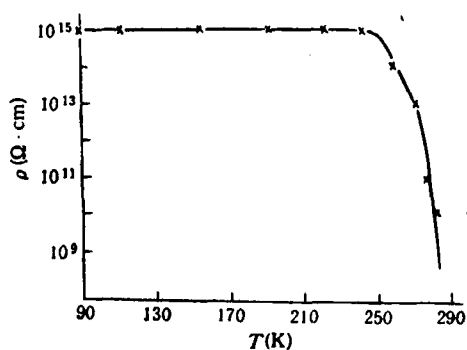


图 5 聚乙炔样品电阻率随温度变化曲线

参 考 文 献

- [1] Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11.
- [2] Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Polym. J.*, 1971, 2, 231.
- [3] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Ching, C. K. and Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578.
- [4] 白川英树, 三边时雄编, “合成金属”, 化学增刊, Vol. 87, 化学同人, 1980.
- [5] 沈之荃、杨慕杰、蔡一平、石明孝, 中国科学, B 辑, 1983, 2, 119.
- [6] Luttinger, L. B., *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 159.
- [7] 曹 镛、王佛松、赵晓江、钱人元, 科学通报, 1984, (3), 153.
- [8] Aldissi, M. et al., *Polymer*, 1982, 23, 243.
- [9] 龚 志、白景生等, 高分子通讯, 1986, (1), 7.
- [10] 曹 阳、孙德才、刘素芬等, “钽的高配位化合物的制备”, 待发表。

POLYMERIZATION OF ACETYLENE WITH THORIUM CATALYST SYSTEM

CAO Yang, SUN Hecai, LIU Sufeng and WANG Zhiming

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou)

ABSTRACT

Acetylene has been polymerized with thorium coordination catalyst $(\text{Th}(\text{P}_{304})_2\text{Cl}_4)\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ to form free standing film of polyacetylene (PA). The PA film possesses metallic luster of silver. The polymerization process and its characterization results of IR, NMR, SEM, X-ray diffraction and the electric resistance are reported in this paper.

Key words Orientation polymerization, Polyacetylene, thorium compound with high coordinate number, triethylaluminum