

不同催化体系聚乙炔的热裂解反应*

杨吉坡 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)


自从白川英树等合成聚乙炔(PA)膜,并用电子受体或给体掺杂使其变为 p 型或 n 型半导体之后,近年来对PA的合成、结构及性能进行了大量研究,但采用PGC法对PA热裂解反应的研究,只有为数不多的报道^[1-4].本文介绍了热异构化前后的稀土(Ln)和钛(Ti)两体系合成的PA^[5]的热裂解反应,提出一个适于比较两体系PA的参数,并观察了空气中老化对聚合物热裂解反应的影响.

本实验所用仪器为102型色谱仪,居里点裂解器(上海分析仪器厂),氢焰检知器.

裂解条件 视PA膜的厚度切取一定尺寸的样品(控制其裂解产物中苯峰高在20—70cm范围内)置于稍加改进的铁磁丝上,待系统稳定后,在660℃下进行热裂解6秒钟.

色谱条件 色谱柱长2m,内径4mm不锈钢管.固定相采用10%甲基乙烯基硅橡胶(上海试剂一厂)/101白色担体(60—80目).检测器:氢焰检知器.载气采用氮气,柱前压力0.7kg/cm²,柱温90℃.

样品及其处理 Ln体系或Ti体系PA均除去残余催化剂,然后在减压下干燥;热异构化在真空($\sim 10^{-4}$ 托)的封管内进行,处理时间2小时.

裂解产物组成的定性和定量 除  按参考文献推测外,其它注明的组分均系纯物质保留值定性.各峰值均为峰高计量.

1. 裂解条件的选择及热裂解反应的表征

在改进的居里点裂解器上,进行了热解时间和温度的选择实验.结果表明,PA的热裂解行为甚别于双烯类聚合物.不仅裂解产物组成复杂,而且在不同热裂解时刻产生的

表1 裂解温度对主要组分的影响

裂解温度 (°C)	主要组分相对峰高值(以 $h_6 = 1.00$)						
	1	2	3	4	5	6	7
420	0.02	0.02	0.02	0.14	0.06	1.00	0.23
480	0.08	0.04	0.04	0.11	0.09	1.00	0.20
590	0.50	0.26	0.16	0.10	0.12	1.00	0.24
660	1.57	0.61	0.26	0.11	0.14	1.00	0.28
770	1.55	0.52	0.26	0.11	0.15	1.00	0.25
980	1.02	0.51	0.23	0.10	0.12	1.00	0.25

* 本文曾在中日高分子合成及材料科学双边讨论会上宣读,1984年6月2日收到.

各组成的比例也不恒定, 例如 1 号峰的相对峰高值直到 5 秒以后才达到 6 号峰热裂解 1 秒的水平。典型实例见表 1 和图 1。从表 1 和图 1 可知, PA 在 660°C 以上热裂解 6 秒为宜。在此条件下, C_6H_6 结构的特征峰苯峰 (h_6) 以及下面将提到的 PA 氧化以后含氧结构的特征峰低级脂肪烃 (h_1) 较为明显, 并且两者 (h_1 和 h_6) 值相当。有利于对 PA 氧化反应的观察。

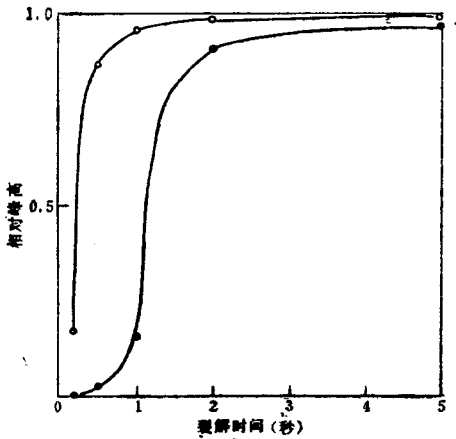


图 1 裂解时间对产物分布的影响
○ 6号峰 ● 1号峰

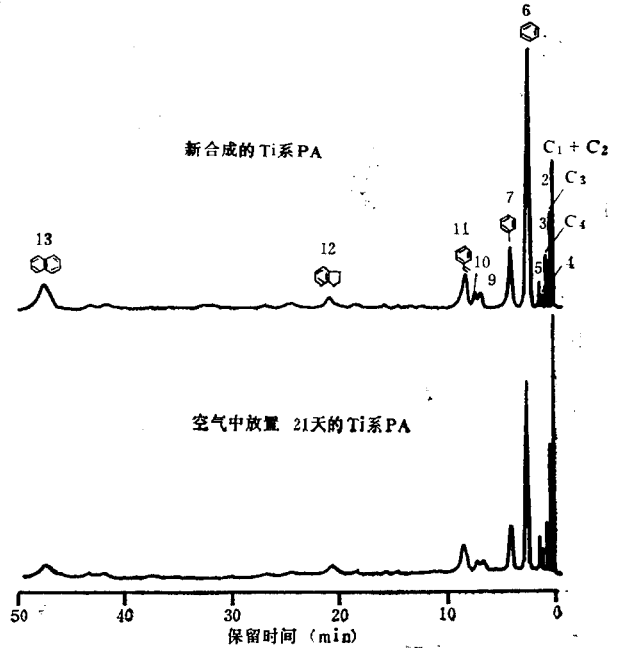


图 2 空气中放置对 PA 的影响

从图 2 可以看到, PA 在空气中放置以后, 逐渐被氧化。裂解产物苯的含量则随氧化程度的加深而减少, 低级脂肪烃含量则不断增加。从我们的另一工作得知, 大部分低级脂肪烃是由 PA 分子链含氧结构断裂以后, 生成某些含氧化合物的同时伴生出来。因此可以用 h_1/h_6 值的变化来表征各因素对 PA 热裂解反应的影响。

2. Cis-, trans-结构的影响

文献[4]报道, 超过某一温度 (-36°C) 以后, Cis-PA 可异构化为 trans-聚合物, 一定 Cis/trans 比值的 PA 可用高 Cis-PA 通过异构化的方法获得。本实验采用上述方法, 由 Ln 和 Ti 体系的 PA 制得几种不同 Cis/trans 比值的样品, 具体变化情况参见表 2。

表 2 Ln 体系和 Ti 体系的 PA 的热异构化

热异构化条件	Ln 体系		Ti 体系	
	Cis	trans	Cis	trans
未处理	~90	~10	~90	~10
90°C, 2h	—	—	55	45
140°C, 2h	0	~100	0	~100

PA 的热异构化过程也伴随轻度的热降解^[3]。本实验得到类似的结果。当样品在 140°C, 热异构化 2 小时以后, 分析封管内的气氛, 其主要产物与在选定的热裂解条件下产

生的裂解产物是一致的。

不同体系,不同 Cis/trans 比值的 PA, 在给定条件下得到的热裂解谱图见图 3。结果表明两体系热异构化前后的 PA, 都得到近似的热裂解谱图, 其 h_1/h_6 值变化不大。这可能是由于选定的热裂解温度远高于热异构化温度, 因此在发生强烈的热分解之前 (PA 的热分解温度约为 420°C ^[2]), 即便是高 Cis-PA, 也早已转化为 trans 结构。所有热裂解谱图实际上最终都是 trans-PA 热裂解得到的。

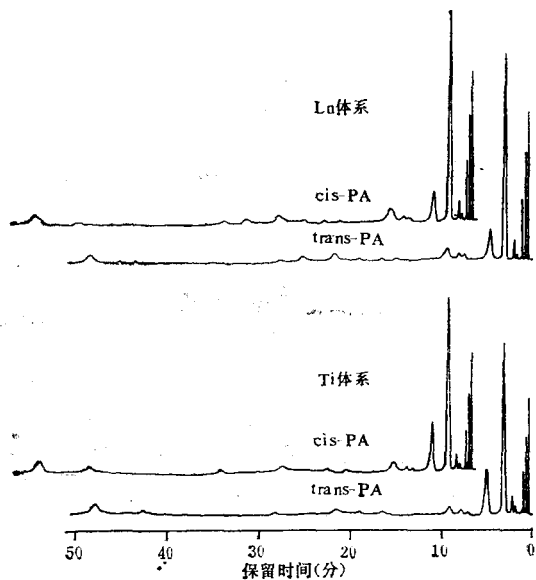


图3 Cis 和 trans 的 PA 热裂解谱图比较

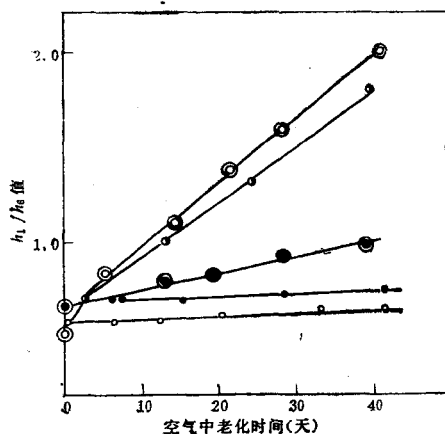


图4 Ln 或 Ti 体系的 PA 在空气中老化效应的比较

- Cis/trans 比~55/45 PATi 系
- ⊙ Cis-PA Ti 系
- ⊙ trans-PA Ti 系
- Cis-PA Ln 系
- trans-PA Ln 系

3. 空气中老化的影响

研究了不同催化体系 PA 在空气中连续老化对热裂解行为的影响。测定了裂解产物中的 h_1/h_6 值。结果表明, 两体系 PA 的热裂解行为差异很大, 随着老化时间的延长, Ln 体系的 PA 其 h_1/h_6 值的变化比 Ti 体系平稳得多, 显示出它的耐空气老化性能 (见图 4、表 3)。本文作者之一^[6]的另一有关用红外光谱法研究 PA 的工作也证实了这一点。对此可以认为这是氧化破坏了 Ti 体系 PA 分子链的规整性和连续性。

表3 PA 在较长时间空气中老化结果的比较

老化时间(天)	Ti 体系 trans-PA	Ln 体系 trans-PA
老化时间天	450	443
h_1/h_6	39.2	4.81

从 PA 氧化以后的红外光谱图 (见图 5) 可以看到, 羟基 (3440cm^{-1}) 和羰基 (1725cm^{-1} 和 1690cm^{-1}) 的吸收峰相当强。这些含氧基团的存在, 影响了热裂解过程中环化反应的进行。因此, 像苯一类芳香族化合物在热裂解产物中所占的比例明显降低。而低级脂肪烃含量则显著增加。 h_1/h_6 值随着样品氧化程度的加深而逐渐增大。然而对于 Ln 体系 PA, 由于其结构具有规整高的特点, 阻滞了 PA 分子链的氧化进程, 致使它在空气里数十天放

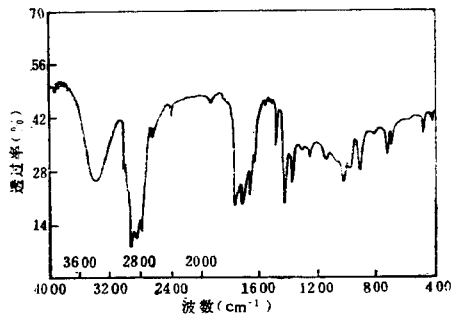


图5 PA 氧化产物的红外光谱图

置过程中 h_1/h_2 值变化不大。

从图4也可看出,对同一催化体系(Ti体系)的PA, trans比Cis结构稳定,其缘故尚欠更多证据,估计是Cis结构的共轭双键更不稳定而易受氧的进攻所致。

致谢 聚乙炔样品由赵小江、杨国洁同志提供,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Chien, J. C. W. et al., *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 2159.
- [2] Ito, T. et al., *ibid.*, 1975, 13, 1943.
- [3] Cristofor. I. Simionescu et al., *Polymer*, 1982, 23, 1862.
- [4] Negulescu. I. et al., *Gh. Bul. Inst. Polit. Iasi (Romania)*, 1980, 26(1—2), Section 2, 77.
- [5] 王佛松、赵小江、龚志、张伟广、曹镛、杨启运、钱人元, *武汉大学学报(自然科学版)*, 1983, (3), 89.
- [6] 王佛松等,待发表工作。

PYROLYTIC REACTION OF POLYACETYLENE PREPARED WITH DIFFERENT CATALYST SYSTEMS

YANG Jipo and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper describes the pyrolytic reaction of polyacetylene (PA) prepared with titanium and lanthanide elements based catalyst systems before and after thermo-isomerization by PGC. A parameter suitable to compare difference in molecular structure of PA's has been suggested and applied to study. Under the given pyrolytic conditions, cis- and trans-PA showed quite similar pyrogram. A small change in h_1/h_2 ratio has been found for Ln-PA than that for Ti-PA with the increase of aging time. These results demonstrates that Ln-PA has better agnig property than Ti-PA.