

研究简报

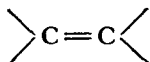
共轭聚全氟丁炔-2的合成和性质*

黄耀曾 周坚强 李基森

(中国科学院上海有机化学研究所)

由于聚乙炔具有导电性能,近年来,人们对聚炔烃化学引起了广泛的重视。1979年 Yamabe 等^[1]设想用氟原子取代聚乙炔上的氢原子,期望得到对氧稳定的聚炔烃。最近 Bubner 等^[2]报道了用正丁基锂和氯化钡在 DMF 中催化三氟甲基乙炔得到稳定的低分子量线型聚合物。当用碘蒸气掺杂后,其电导率 $\sigma_{\max}$ 达 $9.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。另有文献报道用三苯基甲基钠在 THF 中催化二氟乙炔,得到聚二氟乙炔,其未经掺杂的电导率 σ 可达 $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。^[3]

本文报道用 π -二苯铬(O)在有机碱介质中催化聚合全氟丁炔-2,得到具有金属光泽的黑色固体聚合物,其电导率在未经掺杂时 σ 为 $8.8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。这种黑色的聚合物的外观和性质完全不同于用其它方法聚合全氟丁炔-2 所得到的白色聚合物^[4-7],也不同于 Chambers 等人用氟离子法得到的灰白色聚全氟丁炔-2^[8]。Chambers 等用 ESCA 研究了灰白色聚合物的结构,认为该聚合物具有线型共轭结构,但它的红外光谱没有



双键的吸收,而且不与 KMnO_4 -丙酮溶液反应,不溶于任何有机溶剂及无机酸,这与作者曾报道的用 π -二苯铬(O)/苯催化聚合全氟丁炔-2 所得到的产物具有相似的性质^[9]。本文报道的黑色聚全氟丁炔-2 溶解于丙酮等溶剂,与 KMnO_4 -丙酮溶液反应,使之退色并伴有 MnO_2 沉淀。当用 6N 盐酸煮沸时,不变色,但在浓硝酸中加热立即溶解。用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪测定聚合物在 $1170-1270 \text{cm}^{-1}$ 处有 CF_3 的强吸收峰, $1620-1660 \text{cm}^{-1}$ 有较宽的共轭双键吸收,这与文献 [2] 所报道的性质相似。 3600cm^{-1} 处强吸收峰为 KBr

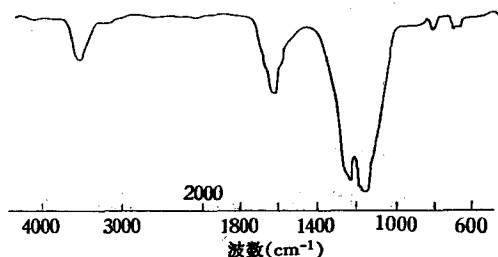


图1 共轭聚全氟丁炔-2 的红外谱图

* 1984年3月14日收到;朱钟沐同志参加了部分工作。

中少量水份所致,改用石蜡涂片技术后,该峰即消失。聚合物的红外谱图如图 1 所示。

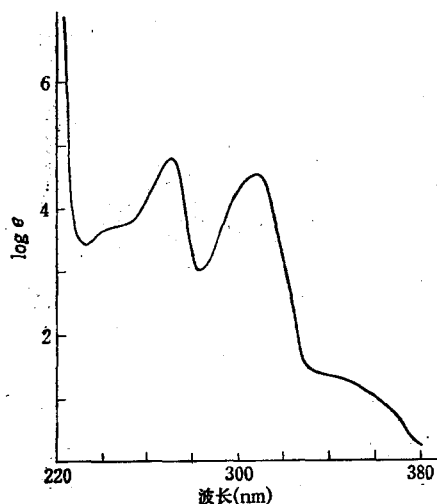


图 2 共轭聚全氟丁炔-2 的紫外光谱图

紫外光谱采用 Perkin-Elmer 559 型谱仪测定。图中 K 带吸收也说明此化合物为长共轭烯烃的结构。图 2 为反应序号 (3) 产物的 UV 光谱图。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 为 309nm ($\epsilon 6.5 \times 10^4$)、273nm ($\epsilon 6.8 \times 10^4$)。

^{19}F -NMR 在 FX-100 型核磁共振波谱仪上测定。用 CD_3COCD_3 作溶剂, CF_3COOH 为外标。其共振吸收在 -10 — -20ppm 范围内为一宽峰,最大吸收峰 $\delta_{\text{ppm}} = -17.4$ 。

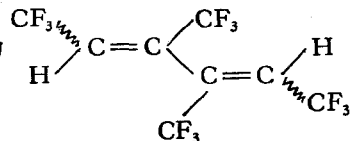
催化剂的合成和聚合反应均在水无氧条件下进行。全氟丁炔-2 和催化剂置于封管中,在控制温度下放置 6 小时 (反应一般在 2 小时内完成),然后开管。用 3N 盐酸煮沸半小时,用蒸馏水洗涤至中性。在 120°C 的烘箱中干燥,

再用丙酮溶解。可以分离出约 10% 的丙酮不溶物。其外观为褐色,在红外光谱中 1170 — 1270cm^{-1} 处为 CF_3 的强吸收,在 1620 — 1660cm^{-1} 处有共轭双键的吸收,但比黑色丙酮溶解物弱得多。VPO 法测定丙酮溶解部分的平均分子量 $\bar{M}_n < 1500$ 。不同条件的反应结果见表 1。原子发射光谱和原子吸收光谱证明,聚合物仅含痕量的铬 ($< 10^{-4}$),热重分析在 LCT-2 差示热天平上进行,其分解温度 $> 150^\circ\text{C}$ 。

表 1 不同反应条件的聚全氟丁炔-2 结果

序号	单体重量 (g)	催化剂: 单体 (md)	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	水洗后粗产量 (g)	转化率 (%)	丙酮溶解物 (g)	丙酮不溶物 (g)	$\bar{M}_n \times 10^{-2}$
1	6	1:11	20	5	83	—	—	13.2
2	12	1:38	10	7	58	4.6	0.6	12.6
3	9	1:116	3	6.5	72	4.8	0.7	14.2
4	7.5	1:132	-30	6.3	84	4.5	1.8	13.9

我们在用 π -二苯铬 (O)/碱介质催化共聚 $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ 时^[10] 分离到一种构型为



的产物。可以推测,此类反应可能是通过一个杂环的增长过程。其反应机制和聚合产物的构型,正在研究中。

综上所述,本文得到的产物是具有线型共轭结构的聚全氟丁炔-2。

致谢 电导率由中国科学院化学研究所有机固体研究室协助测定, VPO 由本所胡明慧同志协助测定。

参 考 文 献

- [1] Yamabe, T., Tanaka, K., Terama, E. H., Fukui, K., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Synthetic Metals*, 1979/80, 1, 321.
- [2] Bubner, M. and Deits, W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 2043.
- [3] Mitsubishi Chem. Industries Co., *JP Patent*, 1983, 59208, *C. A.* 1983, 99, 140600.
- [4] Harris, J. F., *U. S. Pat.*, 1962, 3,037,010; *CA.*, 1962, 57: 7465e.
- [5] Brown, H. C. and Gewanter, H. L., *J. Org. Chem.*, 1960, 25, 2071.
- [6] Boston, J. L., Sharp, D. W. A. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 1962, 3488.
- [7] Jackson, J. A., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 2935.
- [8] Chambers, R. D., Clark, D. T., Kilcast, D. and Partington, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 12, 1647.
- [9] 黄耀曾、陶文田、陈镜泓、李基森、周坚强、吴龙娉, 高分子通讯, 1981, (2), 130.
- [10] 黄耀曾等, 未发表工作.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CONJUGATED POLYPERFLUOROBUTYNE-2

HUANG Yaozeng, ZHOU Jianqiang and LI Jisen

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

Polymerization of perfluorobutylene-2 catalyzed by π -bis(benzene)chromium(0) in basic medium affords a lustrous black polymer with an average molecular weight in the range of 1200—1500. It decolorizes potassium permanganate in acetone solution. IR and UV spectra show that it possesses conjugated double bonds. Its conductivity is found to be $\sigma = 8.8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Thermoanalysis illustrates that the polymer is thermally stable in air below 150°C.