

高强度高电导率聚乙炔的合成

——醚类溶剂的结构对性能的影响*

王岱珂 赵晓江 张长山 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

通过选用不同醚类结构做溶剂加热回流 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - AlEt_3 催化剂, 并采用非溶剂聚合方法进行乙炔聚合发现, 所得 HPPA 膜的强度和电导率都有了较大提高。其中直链醚制得的 PA 膜强度(抗张强度大于 100MPa)和空气稳定性比用环醚得到的 PA 膜高得多, 但用前者时的乙炔聚合速率远低于后者。两体系得到的 HPPA 膜的碘掺杂电导率值相近 ($\sim 10^3 \text{S/cm}$), 拉伸后可达 10^4S/cm 量级。SEM、TEM 及 IR 光谱的结果表明, 不同醚制得的 PA 膜的纤维束直径及顺式含量有较大差别。

关键词 聚乙炔、醚类溶剂、加热催化剂、非溶剂聚合反应

自 Naarmann^[1,2] 应用陈化的硅油- $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - AlEt_3 催化体系于室温聚合制备出具有高电导和高稳定性的 PA 膜以来, 人们对聚乙炔的研究又进入一新的阶段, 作者曾使用普通的 Shirakawa 催化剂 (甲苯- $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - AlEt_3), 将其在甲苯沸点温度下回流加热, 并采用一新的非溶剂聚合反应方法合成了具有高电导率并同时具有高强度的 HPPA 膜^[4]。本文通过选用 4 种醚为溶剂, 采用上述方法进行乙炔的合成, 并研究了不同醚类的结构对聚乙炔的合成、结构及性能的影响。

实 验 部 分

乙炔用前经活性炭、 CaCl_2 、 P_2O_5 、4 Å 分子筛及用干冰酒精冷阱精制。正丁醚 (C. P)、异戊醚 (C. P)、THF (A. P) 和 1, 4-二氧六环 (A. P) 用前须经 CaH_2 回流除水。 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为化学纯试剂, 减压蒸馏纯化。 AlEt_3 为德国 ROTH 产品, 用前均未处理。

在聚合瓶中先加入醚, 再按比例依次加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 和 AlEt_3 , 在高纯 Ar 气流保护下于溶剂的沸点温度下回流一定时间。催化剂冷却后, 将其中溶剂抽干使剩余催化剂均匀挂在聚合瓶壁上, 并在 -78°C 通入乙炔进行聚合。聚合膜的洗涤、干燥过程见文献 [5]。聚合膜的形态结构、纤维束尺寸、结晶度及 IR 光谱分别用日本 JXA-840 型扫描电

* 国家自然科学基金资助项目; 1988 年 10 月 1 日收到。

镜、日立 H-500 型透射电镜、日本理学 2028 型广角 X-射线衍射仪和美国 DGLAB FTS-20E 型富里哀变换红外光谱测定。用增重法观察 PA 膜在干燥空气中的氧化。以 2% 的 I_2 -己烷溶液进行 PA 膜的掺杂,以四探针法测定其导电率。

结果与讨论

1. 聚合特性

当把 $AlEt_3$ 加到甲苯- $Ti(OBu)_4$ 溶液中时,其颜色立刻变为深棕色。然而,当把 $AlEt_3$ 加到环醚 (THF 及 1,4-二氧六环) + $Ti(OBu)_4$ 溶液中时,其颜色起始为绿色,2—3 分钟后又变为棕色。我们推测环醚分子可能与催化剂组份发生了络合反应。为验证这一推断,对甲苯和 THF 为溶剂的催化剂进行了 ^{13}C -NMR 测试。

图 1 为 $Ti(OBu)_4$ 和 $AlEt_3$ 单组份化合物的 ^{13}C -NMR 光谱。图 1(a) 的 4 个峰分别归属为化合物 $(OBu)_3Ti-O-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$ 中 1[#] 碳 (75.41ppm)、2[#] 碳 (36.52ppm)、3[#] 碳 (19.85ppm) 和 4[#] 碳 (14.59ppm) 的化学位移;图 1(b) 中的两个峰分别为 $Et_2Al-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH_3}$ 中 1[#] 碳 (-0.46ppm) 和 2[#] 碳 (8.77ppm) 的化学位移。当在甲苯溶剂中混合 $Ti(OBu)_4$ 和 $AlEt_3$ 时,其 ^{13}C -NMR 谱如图 2 所示。可以明显看到,谱图中无甲苯溶剂峰出现(甲苯中各碳的化学位移为 21.4、125.6、129.2、130.0、137.7 ppm),说明甲苯不与催化剂任一组份发生络合,其它峰的归属不在本篇讨论。

然而,当把 THF 溶剂加到 $Ti(OBu)_4$ 或 $AlEt_3$ 中时,情况则发生较大变化(见图 3)。由图 3(a) 可知,THF 不与 $Ti(OBu)_4$ 发生络合,但却与 $AlEt_3$ 发生了络合反应,即

在 25.50 和 69.26ppm 处出现两个新峰(分别代表 $\begin{array}{c} 2 \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \end{array} \text{O}$ 分子中 2[#] 碳和 1[#] 碳的化学位移)。这可能是缺电子的 $AlEt_3$ 与含有一对孤电子对的氧原子之间形成了配键 $Et_3Al \cdots \cdots \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 。另外,气相色谱也表明,当把 THF 加到 $AlEt_3$ 中时有 C_2H_6 放出,

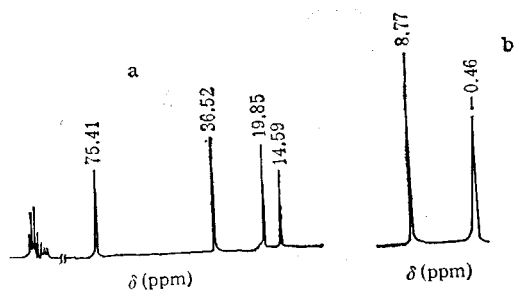


图 1 $Ti(OBu)_4$ 和 $AlEt_3$ 化合物的 ^{13}C -NMR 谱
a. $Ti(OBu)_4$, b. $AlEt_3$

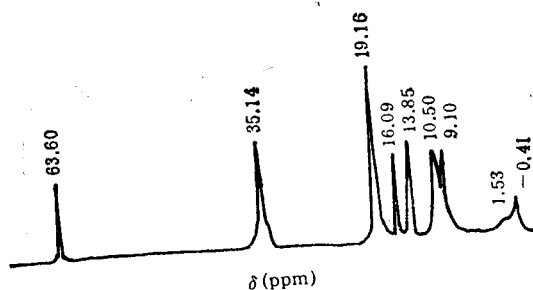


图 2 甲苯- $Ti(OBu)_4$ - $AlEt_3$ ($Al/Ti = 4$) 催化剂的室温 ^{13}C -NMR 谱

说明两者还发生了化学反应。

如果在 THF 溶剂中配制 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ 催化剂, 发现 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中也存在 THF 溶剂峰(25.75 和 68.10ppm) (见图 4)。但问题是是否 THF 仅与 AlEt_3 反应而不与有催化活性的 Ti^{3+} 配位? 我们知道, $\text{Ti}^{3+}(\text{M})$ 有较强的配位能力, 且有空的价电子轨道, 而 THF 的氧原子(L)正好有一对孤电子对, 根据络合物的价键理论, 两者恰好满足形成配位键的充分必要条件。当 M 和 L 相遇时, 由于相互间的影响, L 将其孤电子对填入 M 的空轨道, 形成 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 的 σ 配键。又根据络合物的配位场理论, 这种配位将使体系的能量降低。因此, 可认为 Ti^{3+} 可能与 THF 分子发生配位形成了 σ 配键。也许正是这种 σ 配键的形成导致了下面将要讨论的此催化体系有较高的催化活性。

表 1 列出了当固定乙炔单体起始压力为 80KPa 时, 不同醚对乙炔聚合活性的影响。可以看出, 所用醚溶剂的性质直接影响催化剂对乙炔聚合的活性。虽然聚合乙炔时需将催化剂中的溶剂高真空除掉, 但由于溶剂与催化剂活性粒子的配位使环醚(THF 或 1, 4-二氧六环)做回流溶剂时催化剂对乙炔的催化活性明显大于直链醚(正丁醚或异戊醚)体系。为清楚起见, 将 4 种醚的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ 催化体系的乙炔聚合速率在前半小时内的变化示于图 5。由图可见, 环醚体系的乙炔聚合速率开始就明显高于开链醚体系。

2. 结构与性能

图 6 为醚类溶剂制得的 HPPA 膜的典型的红外谱图。可以观察到它与普通 PA 的红外谱图一致, 其各峰的归属不在此列出^[7]。通过计算 IR 谱中 740cm^{-1} 峰与 1015cm^{-1} 峰的光密度比, 可求出 HPPA 膜的顺式含量, 并列于表 3。可以看出, 所有膜的顺式含量都非常低, 而且用烷烃和芳烃为回流溶剂制得的 HPPA 膜也观察到同样现象^[8]。我们知道, 乙炔单体的反式开环插入是对称禁阻的, 只能通过顺式开环插入形成顺式结构的聚乙

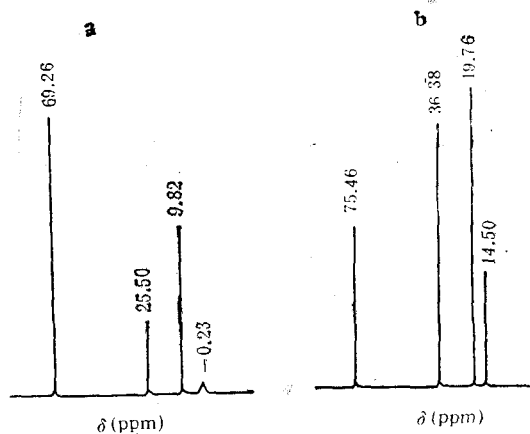


图 3 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 和 AlEt_3 溶于 THF 中的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱
a. AlEt_3 , b. $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

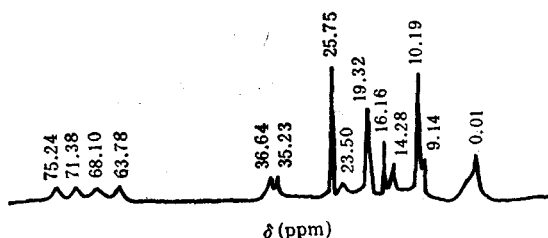


图 4 THF- $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ ($\text{Al/Ti} = 4$) 催化剂的室温 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱

表 1 不同醚对乙炔聚合活性的影响

溶 剂	沸点(°C)	半小时内乙炔压力降 (KPa)	催化活性 (gPA/gTi)
正丁醚	140	10.1	2.52
异戊醚	173	10.0	2.90
THF	69	26.8	3.98
1,4-二氧六环	101	24.4	4.26

催化体系: $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$, Al/Ti (mol 比)=4.0, 聚合 24 小时, 催化剂回流 2.5 小时

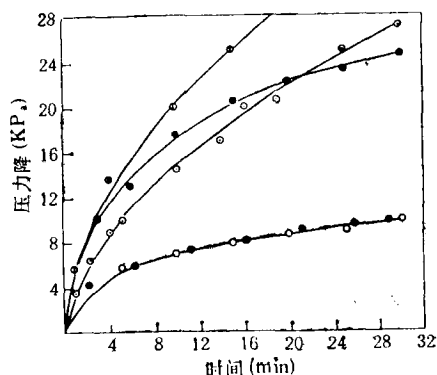


图 5 不同醚中 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ 催化的乙炔聚合速率
单体起始压力为 80KPa, ○ 正丁醚, ● 异戊醚, ○ THF, ⊗ 1,4-二氧六环, ○ 未加热的甲苯
- $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$

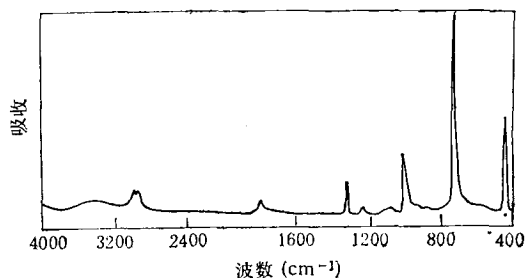


图 6 THF 为回流溶剂制得的 HPPA 膜的红外谱图
催化剂: $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$, Al/Ti (mol比)=4.0

炔, 并且聚乙炔链一旦结晶后则在低温甚至室温下的顺反异构化反应速率很慢^[9]。因此可认为聚合过程中的溶剂能起一种传热作用。聚乙炔链增长步骤是一放热反应, 在普通 PA 的制备中, 由于有溶剂介质存在, 聚合所放出的热量能很快通过溶剂介质传递出去; 而 HPPA 膜的制备是一非溶剂聚合体系, 聚合热量不易释放出去, 使部分聚乙炔链在结晶之前首先发生了异构化反应, 导致 HPPA 膜具有低的顺式含量。

四种醚为溶剂制得的 HPPA 膜都具有亮灰色金属光泽, 其强度比普通 PA 膜强度 (抗张强度约 19MPa^[6]) 高出几倍 (见表 2)。由表 2 可见, 直链醚体系制得的 HPPA 膜强

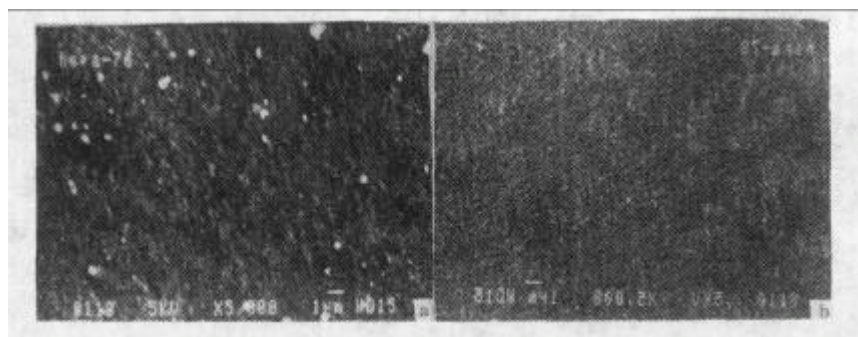


图 7 不同醚中制得的 HPPA 膜的扫描电镜照片

a. 正丁醚, b. 1,4-二氧六环

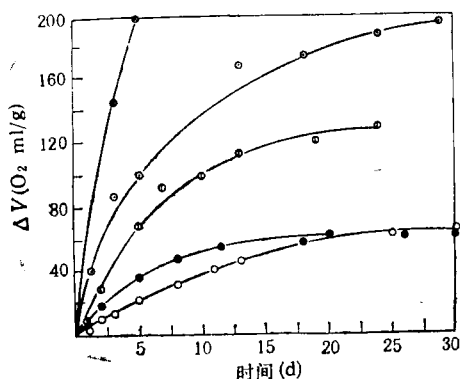


图8 不同醚制得的 HPPA 膜在空气中的自氧化曲线
○ 正丁醚, ● 异戊醚, ① 1,4-二氧六环, ○ THF, ⊗ 普通 PA

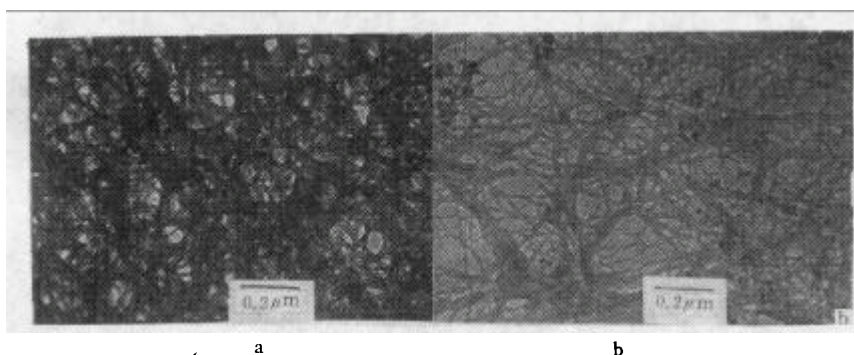


图9 不同醚制得的 HPPA 膜的 TEM 图
a. THF, b. 异戊醚

表2 不同醚对所得 HPPA 膜强度的影响

膜性能	正丁醚	异戊醚	THF	1,4-二氧六环
抗张强度 (MPa)	106.6	98.0	54.3	49.3
抗撕强度 (kN/m)	470.6	478.4	212.7	280.4
伸长率(%)	320	295	150	155

拉伸速率 200mm/min, 催化剂加热回流 5 小时

度明显高于环醚体系,与聚合速率成反比。这些膜的表观密度很高(见表3),而直链醚体系 HPPA 膜的表观密度又高于环醚体系的 HPPA 膜,这可能就是前者的膜强度高于后者的原因所在。HPPA 膜的扫描电镜结果与上述致密性顺序一致(见图7),它们都是由微纤维束密堆积而成。可以推测,膜的高致密性将有利于改善其在空气中的稳定性,膜的自氧化曲线结果对此做了很好的证实(图8)。

图9示出了采用 THF 和异戊醚为回流溶剂制得的 HPPA 的透射电镜图。可观察到 THF 体系的 HPPA 膜中纤维束粗细分布非常均匀,其直径约为 20nm;而异戊醚体系的 HPPA 膜中纤维束粗细分布都较宽,其直径在 4—60nm 范围内。X-射线衍射结果

表 3 不同醚对所得 HPPA 膜表观密度、顺式含量、表观结晶度及碘掺杂电导率的影响

	正丁醚	异戊醚	THF	1,4-二氧六环
表观密度 (g/cm^3)	0.80	/	0.58	0.56
电导率 ($\times 10^3 \text{S}/\text{cm}$)	6.5	4.0	1.5	3.9
拉伸后电导率 ($\times 10^4 \text{S}/\text{cm}$)	2.3	3.8	5.9	1.7
伸长率(%)	320	295	150	155
表观结晶度	78.8	77.9	74.6	77.2
顺式含量	68.3	66.4	81.7	77.2

催化剂回流 2.5 小时,

拉伸前碘掺杂量 γ 为: (HPPA)_{正丁醚} = 0.11,

(HPPA)_{异戊醚} = 0.12,

(HPPA)_{THF} = 0.14,

(HPPA)_{1,4-二氧六环} = 0.15

拉伸后碘掺杂量 γ 为: (HPPA)_{正丁醚} = 0.15,

(HPPA)_{异戊醚} = 0.15,

(HPPA)_{THF} = 0.16,

(HPPA)_{1,4-二氧六环} = 0.15

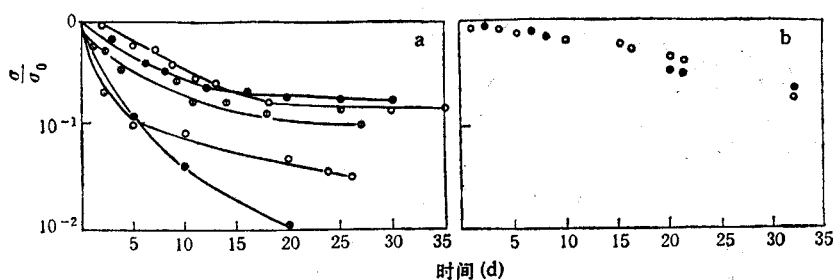


图 10 HPPA 膜拉伸前后的碘掺杂电导率在空气中的变化

a. 拉伸前, b. 拉伸后, $\otimes$ 普通 PA, $\circ$ 正丁醚, $\bullet$ 异戊醚,
 $\bigcirc$ 1,4-二氧六环, $\otimes$ THF

表明, HPPA 膜都在布拉格角 $2\theta = 23.5^\circ$ 左右出现强的衍射峰, 表观结晶度示于表 3, 改变醚的种类对结晶度影响不大。

HPPA 膜经碘掺杂后的电导率较高 ($> 10^3 \text{S}/\text{cm}$), 拉伸后的掺杂电导率可超过 $10^4 \text{S}/\text{cm}$ 量级(见表 3)。从 HPPA 膜的电导在空气中的变化曲线可以看出(图 10), 直链醚体系制得的 HPPA 膜稳定性普遍高于环醚体系的 HPPA, 但将膜高度拉伸后, 两体系的 PA 膜变得几乎具有完全相似的稳定性, 且和未拉伸 HPPA 膜相比稳定性有较大提高。

综上所述, 用醚做回流溶剂合成的 HPPA 膜具有高强度、高电导和较好的空气稳定性, 为聚乙炔的进一步开发应用创造了有利条件。

参 考 文 献

- [1] Naarmann, H., *Synth. Met.*, **1987**, 17, 223.
- [2] Naarmann, H. and Theophilou, N., *Synth. Met.*, **1987**, 22, 1.
- [3] International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, June 26, **1988**, Santa Fe, New Mexico.
- [4] 王岱珂、赵晓江、王佛松, 科学通报, **1988**, 33, 442.
- [5] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1974**, 12, 11.

- [6] Druy, M. A., Heeger, A. J. and MacDiarmid, A. G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 429.
[7] Shirakawa, H., Ikeda, S., *Polym. J.*, **1971**, 2, 231.
[8] 王岱珂、赵晓江、王佛松, *应用化学*, **1989**, 6, 87.
[9] Tebbe, F. N., Parshall, G. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3793.

SYNTHESIS OF POLYACETYLENE WITH HIGH STRENGTH AND CONDUCTIVITY

——Effect of Ether Solvents on Properties

WANG Daike, ZHAO Xiaojiang ZHANG Changshan and WANG Fosong

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

ABSTRACT

The highly strong and conducting PA films were synthesized using ether-Ti (OBu)₄-AlEt₃ catalyst which was treated by heating and using non-solvent polymerization method. The strength (over 10² MPa for tensile strength), stability and apparent density of PA film obtained in alkyl ethers (dibutyl and di-isopentyl ethers) are higher than that obtained in ring ethers (THF and dioxane), while the polymerization rate of the former is lower than that of the latter. Both PA films have the similar conductivities of 10³ S/cm and 10⁴ S/cm for stretched PA film. The results of SEM, TEM and IR spectra show that the fibre diameter and cis-PA content of PA films obtained by different ether solvents were quite different.

Key words Polyacetylene, Ether solvents, Heating catalyst, Non-solvent polymerization