

稀土络合催化苯乙炔直接成膜聚合*

V. 苯乙炔在钕、铁混合络合催化体系中的直接成膜聚合

赵健 杨慕杰 张文德 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州)

摘 要

乙酰丙酮(AA)、苯酰丙酮(BA)为配体的钕(Nd)、铁(Fe)混合催化剂与三异丁基铝[Al(i-Bu)₃]组成络合催化体系,能使苯乙炔在甲苯/己烷混合溶剂中直接聚合成膜。研究了其聚合反应规律及动力学行为,并对聚苯乙炔膜进行了全面表征,揭示了钕、铁两组分催化剂具有协同催化效应。

关键词 稀土络合催化剂、苯乙炔、聚苯乙炔膜、钕-铁混合催化剂

聚苯乙炔(PPA)是具有大型共轭结构的高分子,在理论上有四种异构体^[1]。近年来,受电子受体(I₂、AsF₅、DDQ)掺杂,敏化剂(焦宁、亚甲基蓝)敏化后,显示较好的光导电性能及能量转移等特性,从而受到人们的重视^[2-4]。1986年,我们采用稀土环烷酸盐络合催化体系,使苯乙炔聚合成膜^[1,5],制得高度顺式定向、高分子量、高稳定性的聚苯乙炔膜。本文选用了乙酰丙酮(AA)及苯酰丙酮(BA)等β-二酮类配体的Nd、Fe混合催化剂与Al(i-Bu)₃组成的催化体系,使苯乙炔在甲苯/己烷混合溶剂中直接成膜聚合,对聚合规律及聚合反应动力学行为作了较为详细的研究,并利用红外、核磁氢谱、凝胶渗透色谱、热分析、X-射线衍射、透射及扫描电子显微镜和电阻率测定等对PPA膜进行了全面表征。

实 验 部 分

乙酰丙酮、苯酰丙酮均为CP级试剂,其它所用原料及试剂详见文献[5]。乙酰丙酮钕[Nd(AA)₃·3H₂O]、苯酰丙酮钕[Nd(BA)₃·3H₂O]、乙酰丙酮铁[Fe(AA)₃·3H₂O]、苯酰丙酮铁[Fe(BA)₃·3H₂O]参照文献[6]方法制备。

配制成一定浓度的Fe(AA)₃-Al(i-Bu)₃溶液(Al/Fe摩尔比为3)注入Nd(AA)₃-Al(i-Bu)₃-甲苯/己烷溶液中,振摇均匀后加入苯乙炔单体进行室温聚合。聚合操作在氮气氛围中进行。所得PPA膜的后处理及分析按文献[1,5]方法进行。

结 果 与 讨 论

1. 苯乙炔在Nd(AA)₃-Fe(AA)₃、Nd(BA)₃-Fe(BA)₃混合催化体系中成膜聚合

* 1989年2月2日收到。

特征

苯乙炔在 $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 络合催化体系中,聚合活性很低,一般只能得到红色油状齐聚物,不能聚合成膜。在 $\text{Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化体系中,当 $[\text{Fe}(\text{AA})_3]$ 为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/ml}$, Al/Fe 摩尔比小于 20 时,苯乙炔也不能聚合成膜,只有少量齐聚物。但若把少量 $\text{Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化剂溶液注入 $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化体系中,所组成的混合催化剂不仅能使苯乙炔在甲苯(T)/己烷(H)混合溶剂体系中聚合成膜,而且有高的聚合活性,显示出 $\text{Nd}(\text{AA})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 两种催化剂具有协同催化效应。

表 1 Al/Nd 摩尔比对聚苯乙炔膜得率及顺式含量的影响

催化体系	Al/Nd (摩尔比)	2	3	4	5	7	10	12	15
$\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$	膜得率(%)	/	0	61	80	96.6	68.3	67.6	54
	Cis(%)	/	/	90.7	91.1	93.2	91.8	92.2	91.7
$\text{Nd}(\text{BA})_3\text{-Fe}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$	膜得率(%)	0.64	20.9	54.5	57.8	50.2	41.7	47.9	42.8
	Cis(%)	91.0	89.6	91.5	91.2	90.1	90.8	91.2	92.0

聚合条件: $[\text{Nd}(\text{AA})_3] = 2.9 \times 10^{-2} (\text{mol/ml})$, $[\text{Fe}(\text{AA})_3] = 1 \times 10^{-6} (\text{mol/ml})$; $[\text{Nd}(\text{BA})_3] = 1.9 \times 10^{-2} (\text{mol/ml})$, $[\text{Fe}(\text{BA})_3] = 1 \times 10^{-6} (\text{mol/ml})$; $[\text{M}] = 5 \times 10^{-4} (\text{mol/ml})$, $V_{\text{H}}/V_{\text{T}} = 1$; 聚合温度: $30(^\circ\text{C})$
聚合时间: 6 小时。

苯乙炔在 $[\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3]$ 混合催化体系中随 Al/Nd 摩尔比的增加,膜得率出现峰值;在 Al/Nd 摩尔比为 7 时,膜得率高达 96.6% (见表 1)。且聚苯乙炔膜的顺式含量不随 Al/Nd 摩尔比而改变,显示高度顺式定向(顺式含量大于 90%)。

如同 $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化体系一样,用 $\text{Nd}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化体系聚合苯乙炔时,其催化活性很低。 $\text{Nd}(\text{BA})_3\text{-Fe}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 混合催化体系,由于存在协同作用,显示较高的催化活性,能使苯乙炔在甲苯/己烷混合溶剂中进行成膜聚合(见表 1)。此体系较 $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 混合催化体系催化活性低。这可能是由于苯环的因素,使其络合物比较稳定,而且具有较大的位阻效应,对单体的极化能力降低,使单体难以插入反应,催化活性降低^[7]。

表 2 催化剂配制方式对聚合活性的影响

编号	催化剂的配制方式	膜得率(%)
1	$\text{Nd} + \text{S} + \text{PA} + \text{Fe}(\text{I}) \xrightarrow[\text{溶 } 50^\circ\text{C}]{\text{N}_2} + \text{Al}$	13
2	$\text{Nd} + \text{Al} + \text{Fe}(\text{I}) + \text{S} + \text{PA}$	33
3	$\text{Nd} + \text{S} + \text{Al} + \text{Fe}(\text{II}) + \text{PA}$	98

聚合条件: $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 混合催化体系 Al/Nd (摩尔比)=7, 其余同表 1。

$\text{Nd} = \text{Nd}(\text{AA})_3$, $\text{Al} = \text{Al}(\text{i-Bu})_3$, $\text{S} = \text{toluene} + \text{hexane}$

$\text{Fe}(\text{I}) = \text{Fe}(\text{AA})_3$, $\text{Fe}(\text{II}) = \text{Fe}(\text{AA})_3 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ($\text{Al/Fe} = 3$ (摩尔比))。

催化剂的配制方式对聚合活性有很大的影响。本文分别尝试了三种加料方式,发现采用 3* 加料次序,即 $\text{Nd}(\text{AA})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 分别先与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 形成催化剂后再混合,聚合活性最佳,催化效率高达 5340g PPA 膜/molNd, 相对于 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系催化效率提高了三倍;且得到的聚苯乙炔膜光滑、均匀。其余两种加料方式, $\text{Fe}(\text{AA})_3$

配成甲苯溶液加入, 均不能获得满意的结果(表 2)。这表明聚合反应是由两个催化剂协同催化所致。Fe(AA)₃-Al(i-Bu)₃ 催化剂在此聚合过程中的作用可能是通过使苯乙炔单体极化, 容易插入稀土 Nd 的活性中心, 从而提高 Nd(AA)₃-Al(i-Bu)₃ 的催化活性, 使聚合活性大大提高。

催化剂的陈化时间对聚合反应的影响如表 3 所示。陈化时间越长, 产物得率越低。说明在陈化过程中, 催化剂有失活现象存在。但陈化时间在 300 分钟以内, 膜得率均大于 80%。

表 3 催化剂陈化时间对膜得率的影响

陈化时间 (min)	5	20	60	180	300	400	1440
膜得率 (%)	89.7	85.8	84.5	81.6	77.5	76.2	20.9

聚合条件: [Nd(AA)₃] = 1.9×10^{-5} (mol/ml), Al/Nd = 7 (摩尔比) 其余同表 1。

表 4 分别例示了催化剂浓度、单体浓度对聚合反应的影响。兼顾聚合膜得率(%), 催化效率 (g PPA/g Nd) 的高低以及成膜性的好坏, 得出在 Al/Nd = 7, $V_H/V_T = 1$, 聚合温度为 30℃ 时, 苯乙炔成膜聚合的最佳催化剂浓度 [Cat] = 2×10^{-5} mol/ml, 其中 [Nd(AA)₃] = 1.9×10^{-5} mol/ml, [Fe(AA)₃] = 1×10^{-6} mol/ml, 单体浓度 [M] = 5×10^{-4} mol/ml。聚合条件的改变, 对产物 PPA 的顺式含量没有影响, 均大于 90%。

表 4 催化剂浓度和单体浓度对聚合反应的影响

^a 催化剂浓度 ($\times 10^5$ mol/ml)	1	2	3	4	5
膜得率(%)	94.4	95.4	93.7	92.4	90.0
催化效率 (gPPA/gNd)	37.2	17.7	11.3	8.5	6.4
Cis(%)	90.4	89.1	90.8	91.1	90.8
^b 单体浓度 ($\times 10^{-4}$ mol/ml)	1	3	5	8	10
膜得率(%)	100	94.8	87.7	69.2	57.8
催化效率 (gPPA/gNd)	4.47	10.6	16.3	20.7	21.5
Cis(%)	91.3	90.8	90.8	91.6	90.3
成膜性	较差	好	好	好	好

聚合条件: a. [M] = 5×10^{-4} (mol/ml); b. [Nd(AA)₃] = 1.9×10^{-5} (mol/ml); Al/Nd = 7 (摩尔比), 其余见表 1。

2. 苯乙炔在 Nd(AA)₃-Fe(AA)₃-Al(i-Bu)₃ 催化体系中成膜聚合的动力学行为

考查不同温度下聚合转化率随时间的变化关系(见图 1), 反应初期, 聚合转化率呈线性增长; 随着聚合时间的延长, 聚合速率降低, 转化率缓慢增长, 具有典型的链锁反应的聚合特征。聚合温度对聚合活性及膜的性能有一定的影响。聚合温度升高, 膜得率增加, 而膜的致密程度则趋于疏松。聚合温度对产物的顺式含量及分子量没有明显影响。

根据不同温度下聚合反应的初时聚合反应速率, 利用 Arrhenius 公式 $k = Ae^{-\Delta E_a/RT}$, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 求得聚合反应的表观活化能在 0°—30℃ 范围内为 23.3KJ/mol (图 2)。由于在 50℃ 下的初时聚合速率偏离 Arrhenius 公式, 说明混络合催化体系其活性

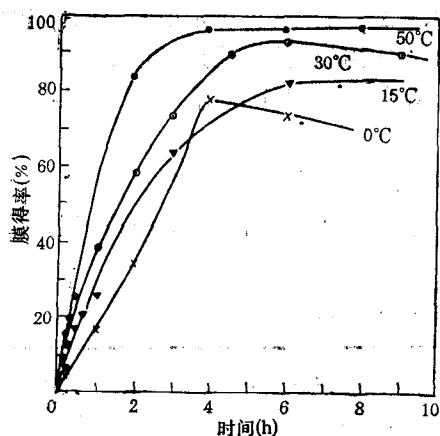


图 1 不同聚合温度下的时间-转化率曲线
聚合条件: 同表 4. -X- 0°C, -Δ- 15°C,
-○- 30°C, -●- 50°C

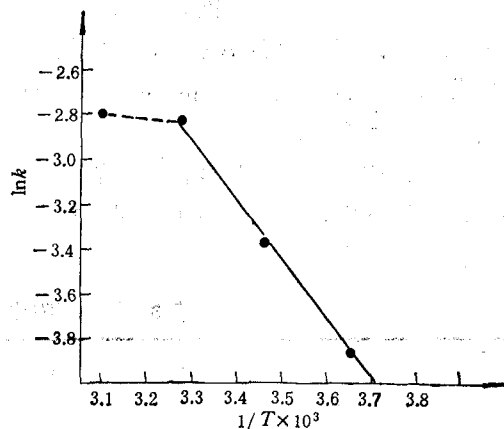


图 2 $\ln k$ 对 $1/T$ 的关系曲线

表 5 聚合温度对聚合活性及产物性能的影响

聚合温度 (°C)	膜颜色	膜性状	膜得率 (%)	Cis (%)	GPC	
					$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-5}$
0	黄色	致密	73.0	91.7	1.52	1.84
15	↓	↓	81.7	89.9	0.95	1.31
30	↓	↓	96.0	90.1	1.23	1.61
50	红色	疏松	93.1	89.8	0.91	1.32

聚合条件: 同表 4.

中心在 50°C 下有部分失活, 这与 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化体系相类似^[7].

3. 聚苯乙炔膜的表征

由上述两种混合催化体系制得的聚苯乙炔膜, 经 IR、NMR 表征, 均显示高度顺式定向(顺式含量大于 90%), 且顺式含量不随催化剂浓度、单体浓度、Al/Nd 摩尔比、聚合温度、聚合时间而改变。DSC 分析表明, 聚苯乙炔膜有两个放热峰和两个吸热峰, 其有序-无序转变温度为 175°C, 显示极好的热稳定性。X-衍射分析表明所得的聚苯乙炔膜具有一定的结晶性, 且电子显微图象呈球状堆砌的表面形貌(图 3)。经 GPC 分析, 产物 PPA 膜有较高的分子量 ($\bar{M}_n$: $\sim 10^4$, $\bar{M}_w$: $\sim 10^5$)

表 6 聚苯乙炔膜的基本性质

催化体系	Cis (%)	软化点 (°C)	$\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	GPC	
				$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-5}$
$\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$	90.8	230—236	1.46×10^{11}	1.23	1.61
$\text{Nd}(\text{BA})_3\text{-Fe}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$	90.7	232—235	9.46×10^{10}	0.91	1.34

聚合条件: 同表 2.

综上所述, 在催化体系中加入微量 $\text{Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成

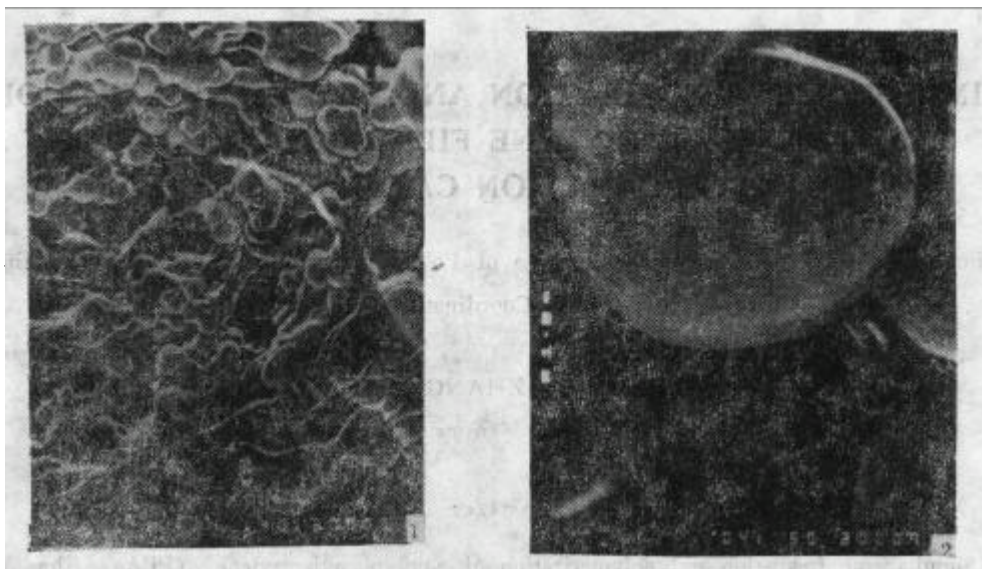


图3 PPA膜的扫描电子显微图像
-1- 4×10^3 倍; -2- 5×10^4 倍

混合催化体系,则能使苯乙炔在甲苯/己烷混合溶剂中聚合成膜,两主催化剂在聚合过程中存在协同效应,显示高的催化活性。 $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系催化苯乙炔成膜聚合的最佳条件是 $[\text{Nd} \cdot (\text{AA})_3] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$, $[\text{Fe}(\text{AA})_3] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/ml}$, $[\text{M}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$, $\text{Al/Nd} = 7$ (摩尔比), $V_{\text{H}}/V_{\text{T}} = 1$ 。在, 30°C 聚合4小时,膜得率高达95%,催化效率为5340g PPA膜/mol Nd。聚合反应的表现活化能为23.3KJ/ml。混合催化剂制得的PPA膜可为黄色、橙色或红色。顺式含量(cis%)大于90%,且不随聚合条件的改变而变化; $\bar{M}_n$ 为 10^4 数量级, $\bar{M}_w$ 为 10^5 数量级, $\text{MWD} = 3-8$;具有较好的热稳定性,软化点为 230°C 左右;电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$;具有球状堆砌的表面形貌和片层晶体结构。

参 考 文 献

- [1] 杨慕杰、赵健、沈之荃,中国稀土学报,1987,5(3),31.
- [2] Simionescu, C. I., Perces, Y. and Dumitrescu, SV, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15, 2500; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1980**, 67, 43.
- [3] Masuda, T., Sasaki, N. and Higashimura, T., *Macromol.*, **1975**, 8, 717.
- [4] Kang, E. T. and Ehrlich, P., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **1984**, 106, 305.
- [5] 杨慕杰、赵健、沈之荃,中国稀土学报,1987,5(2),9.
- [6] 欧阳均、沈之荃,稀土催化合成橡胶文集,科学出版社,1980,p. 113, 381.
- [7] 赵健、杨慕杰、沈之荃,中国稀土学报,1988,6(4),14.

SIMULTANEOUS FORMATION AND POLYMERIZATION OF POLYPHENYLACETYLENE FILMS BY RARE-EARTH COORDINATION CATALYSTS

V. Simultaneous Formation and Polymerization of Polyphenylacetylene Films by Neodymium-Ferrum Mixed Coordination Catalysts

ZHAO Jian, YANG Mujie, ZHANG Wende and SHEN Zhiquan

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou*)

ABSTRACT

Simultaneous formation and polymerization of polyphenylacetylene (PPA) films by $\text{Nd}(\text{AA})_3\text{-Fe}(\text{AA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ or $\text{Nd}(\text{BA})_3\text{-Fe}(\text{BA})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ mixed coordination catalysts was carried out in the toluene/hexane solvents at room temperature. The features and kinetic behaviour of polymerization, and properties of PPA films have been investigated. It is pointed out that neodymium-ferrum mixed catalysts show combined catalytic effects.

Key words Rare-earth coordination catalysts, Phenylacetylene, Polyphenylacetylene film, Nd-Fe mixed catalyst