

1,4-丁炔二醇与4,4'-二乙炔联苯共聚物的 合成及表征研究*

李银奎 陈朝辉 李玉泉

(国防科技大学材料科学与应用化学系,长沙)

摘 要

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,合成了1,4-丁炔二醇(BD)与4,4'-二乙炔联苯(DEBP)共聚物。对用不同比例的两种单体得到的共聚物测定了比重(d_4^{25})、溶胀度(θ_p)、最良溶剂及相邻两交联点之间的平均分子量($\bar{M}_c$)。实验表明,在两种单体摩尔比中,DEBP用量越多,共聚物中泡状微孔越多,颜色越淡,溶胀度和比重越小,交联度越大;DEBP/BD(摩尔比)大于1/5时,共聚物的最良溶剂为苯,溶度参数为 $9.15 \text{卡}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$,是1/10时,其最良溶剂为乙醇,溶度参数是 $12.7 \text{卡}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ 。对共聚物还做了红外光谱表征。

关键词 4,4'-二乙炔联苯、1,4-丁炔二醇

聚炔化合物由于其共轭 π 体系的结构特点,理论上可作为结构型导电聚合物。这一领域的研究工作正在迅速展开。

1,4-丁炔二醇(BD)经催化聚合可得到含有长链共轭体系的聚1,4-丁炔二醇(PBD),用过的催化剂主要有 $\text{PdCl}_2^{[1]}$, $\text{ZnCl}_2^{[2]}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2^{[3]}$ 。4,4'-二乙炔联苯(DEBP)可用 Ziegler-Natta 型催化剂催化聚合^[3],也可用热本体聚合^[4]或 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化聚合^[4],分别得到含长链共轭 π 体系的聚4,4'-二乙炔联苯(PDEBP)。但 DEBP 与 BD 的共聚研究却报道较少。

本文用 $(\text{Pd}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,用不同比例的 DEBP/BD,合成了 DEBP/BO 共聚物,对共聚物测定了最良溶剂、溶胀度、比重和相邻两交联点之间的平均分子量($\bar{M}_c$),并做了红外光谱表征。

实 验 部 分

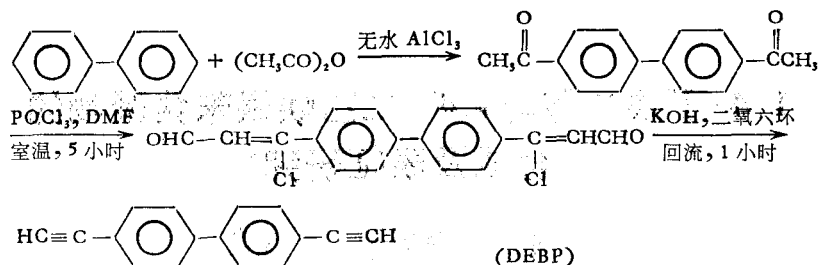
1. 主要试剂及规格

PdCl_2 , AlCl_3 和乙酸酐为分析纯试剂,1,4-丁炔二醇、联苯、二氧六环、DMF 等均为化学纯试剂。

2. DEBP 的合成

以联苯为起始原料,用 Vilsmeier 反应,经下式合成出 DEBP:

* 1988年9月14日收到。



3. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 的合成

根据 Winzer 等人报道的方法合成^[5]。

4. 均聚物的合成

在一反应器中加入一定量的单体 (BD 或 DEBP) 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 当单体是 DEBP 时应加入少量苯使之全部湿润, 升温, 到一定温度, 单体熔化, 继续升温, 溶液颜色逐渐变黑, 到一定温度, 即发生激烈的聚合反应。激烈反应十秒钟后, 反应自动停止, 全部形成固体, 在反应温度下保温 1 小时, 取出聚合物, 干燥器中保存。

5. 共聚物的合成

同于 4, 只是按一定比例加入两种单体, 进行本体共聚。

6. 交联聚合物密度 (ρ_2) 的测定

用比重瓶法^[6], 依下式测定交联聚合物的密度 ρ_2 :

$$\rho_2 = \frac{W_2 - W_0}{W_{\text{水}} + W_2 - W_0 - W'_2} \rho_{\text{水}} \quad (1)$$

W_0 : 空瓶重; $W_{\text{水}}$: 空瓶加水后共重; W_2 : 空瓶加试样后共重; W'_2 : 空瓶加试样加水后共重; $\rho_{\text{水}}$: 水的密度 (25℃ 时)。

7. 交联聚合物溶胀参数 δ_p 的测定

根据报道^[6]的方法进行。主要过程及试剂如下:

准确称取一颗约 0.05g 重的试样, 分别溶胀于不同溶胀参数 (δ_s) 的溶剂中, 25℃ 下 10 天后达到溶胀平衡, 依下式分别求其溶胀度 (θ)。

$$\theta = (W_1/\rho_1 + W_2/\rho_2) / \frac{W_2}{\rho_2} \quad (2)$$

W_1 : 溶胀体内溶剂的重量; W_2 : 溶胀体内聚合物的重量; ρ_1 : 溶剂的密度; ρ_2 : 聚合物溶胀前的密度。

用 θ 和 δ_s 作图, θ_{max} 所对应的溶剂的溶胀参数 δ_s 可看作是聚合物的溶胀参数 θ_p 。

本实验选用表 1 中溶剂来测定聚合物的溶胀度。

8. 交联聚合物与溶剂相互作用参数——Huggins 参数 χ 的测定

根据 Bristow 等报道的方法^[8], 依下式测定 χ :

$$\chi = 0.34 + V_s/RT(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3)$$

V_s : 溶剂的摩尔体积; R : 气体常数; T : 绝对温度; δ_s : 溶剂的溶胀参数; δ_p : 聚合物的溶胀参数。

表1 某些溶剂的溶度参数*

名 称	规格	V (ml · mol ⁻¹)	δ_s (cal ^{0.5} · cm ^{-1.5})	名 称	规格	V (ml · mol ⁻¹)	δ_s (cal ^{0.5} · cm ^{-1.5})
无水乙醚	CP	105	7.4	正丁醇	CP	91	11.4
四氯化碳	AR	97	8.6	异丁醇	AR	91	11.7
甲苯	AR	107	8.9	二甲基甲酰胺	CP	77	12.1
苯	AR	89	9.15	乙醇	CP	57.6	12.7
氯苯	CP	107	9.5	甲酸	CP	37.9	13.5
四氢呋喃	AR	81	9.9	甲醇	CP	41	14.5
1,1,2,2-四氯乙烷	CP	101	10.4	乙二醇	CP	56	15.7
苯胺	CP	91	10.8	—	—	—	—

* 本表选自参考[7].

由7中求得交联聚合物的溶度参数后,根据式(3)便可求得该聚合物与各种溶剂的相互作用参数 χ .

9. 交联聚合物相邻两交联点间平均分子量 $\bar{M}_c$ 的测定

选用某一溶剂,在25℃下测得溶胀度 θ 和 χ 后,将它们代入式(4),即可求得该交联聚合物两相邻交联点间的平均分子量 $\bar{M}_c$ ^[6].

$$\bar{M}_c = -\rho_2 V_s \phi_2^{2/3} / [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (4)$$

ρ_2 : 交联聚合物的密度; V_s : 溶剂的摩尔体积; ϕ_2 : 溶胀度 (θ_p) 的倒数; χ : Huggins 参数.

10. 红外光谱图是在日本生产的日立 270-30 型红外光谱仪上绘制,用 KBr 压片法.

结 果 讨 论

1. 共聚物的合成

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,首次合成出 DEBP/BD 共聚物,结果列于表2中,同时列入两种单体均聚结果.由表2看出,随着单体摩尔比中交联剂(DEBP)用量的增加,聚合温度呈上升趋势,产物颜色变浅,产率升高,溶胀度和比重减小,交联度增大,呈现出有规律的变化.

表2 DEBP 与 BD 共聚及两种单体均聚结果*

DEBP/BD (摩尔比)	聚合温度 ^b (°C)	产物外观	产率(%)	θ_p	d_s^c	$\bar{M}_c$	溶解及熔化性能
纯 DEBP ^c	120	咖啡色	97.0	1.416	1.1346	255	在苯、氯仿、THF、乙醇、甲醇等有机溶剂及水中不溶;在350℃下不熔化.
5/1	105	浅咖啡色,多孔状	97.5	2.185	0.8802	561	
2/1	95	浅咖啡色,多孔状	96.0	2.488	0.9143	775	
1/1	100	咖啡色,多孔状	89.4	2.572	0.9232	839	
1/2	98	咖啡色,多孔状	88.4	2.770	1.1420	1211	
1/5	90	深咖啡色,多孔状	84.7	2.980	1.1503	1429	
1/10 ^d	95	橙黑色固体,孔较少	77.2	3.439	1.1625	1887	
纯 BD	110	橙黑色发亮固体	89.4	/	/	/	

a. 催化剂 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 用量: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{单体}=1/1000$ (摩尔比); b. 指激烈聚合反应刚开始时的温度; c. 最良溶剂为 THF, 数据均在 THF 中测^[4]. 其它最良溶剂为苯(除 1/10 外),数据均在苯中测; d. 最良溶剂为无水乙醇,数据均在乙醇中测.

由于催化剂 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 对两种单体都分别有活性, 所以在这两种单体的共聚中同样表现出较高的活性。

此外, 作者发现两种单体的均聚物都是无孔的坚硬固体, 但两种单体的共聚物都呈多孔状, 而尤其是当交联剂用量越多, 孔越多, 单体配比为 5/1 时的共聚物, 其产物体积高出原料体积十倍以上, 而且由于产物多孔, 使得比重减小, 外观颜色变浅, 硬度降低。这就定性地说明了共聚反应确实发生了, 如果只是两种单体均聚物的共混物, 则不可能得到多孔状物。

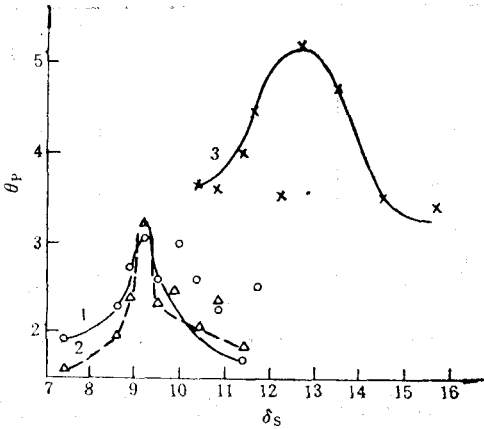


图1 DEBP/BD 共聚物在不同溶度参数 (δ_s) 中的溶胀度 (θ_p) 曲线。(所用样品的单体配比: 曲线 (1) 2/1; (2) 1/5; (3) 1/10)。

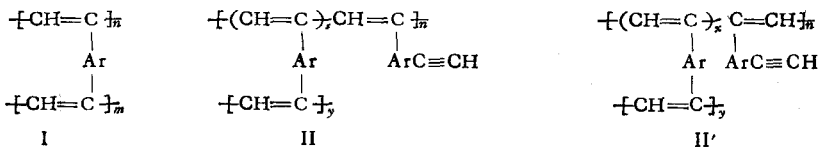
2. 交联聚合物最良溶剂的选择及相邻两交联点间平均分子量 $\bar{M}_c$ 的测定

选用溶度参数不同的一组溶剂对交联聚合物中有代表性的组分测其溶胀度, 结果如图1所示, 发现单体摩尔比在 1/5 以上时, 其最良溶剂是苯, 1/10 时其最良溶剂是无水乙醇。因此本实验中单体摩尔比在 1/5 以上时其共聚物的溶度参数 (δ_p) 应等于苯的溶度参数 ($\delta_{\text{苯}} = 9.15\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$), 而 1/10 时共聚物的溶度参数 (δ_p) 应等于无水乙醇的溶度参数 ($\delta_{\text{乙醇}} = 12.7\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$), 作者曾测过 PDEBP, 最良溶剂为 THF, 所以其溶度参数 (δ_p) 为 THF 的溶度参数 ($\delta_{\text{THF}} = 9.9\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$)^[4]。

因此, 根据式(3), 如果分别选用它们的最良溶剂测其溶胀度时, 相应的 Huggins 参数 χ 都是 0.34。再测得比重后即可根据式(4)求得交联聚合物两相邻交联点间的平均分子量 $\bar{M}_c$ 。

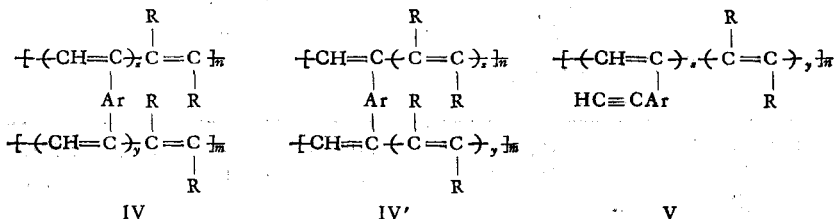
3. 聚合物的红外表征

PDEBP 的主要结构可能为



PBD 的主要结构可能为 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{-(C=C)-} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{ III}$

DEBP/BD 共聚物的主要结构可能为



这里 $\text{Ar} = \text{—} \bigcirc \text{—} \bigcirc \text{—}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$.

图 2 是 PDEBP、PBD 及 DEBP/BD 共聚物的红外光谱图,由图 2 看出:

(1) PDEBP 样品的红外光谱图(谱线 a)在 3300cm^{-1} 的吸收对应于炔基末端 C—H 键的伸缩振动吸收,这说明 DEBP 上二个三键的聚合不甚完全, PDEBP 的结构不可能是结构 I,而只可能是结构 II (或 II'), 820 、 1490 、 1605 、 1690 和 3030cm^{-1} 的吸收说明 PDEBP 中存在苯环,其中 820cm^{-1} 的吸收指出苯环为 1, 4-二取代。

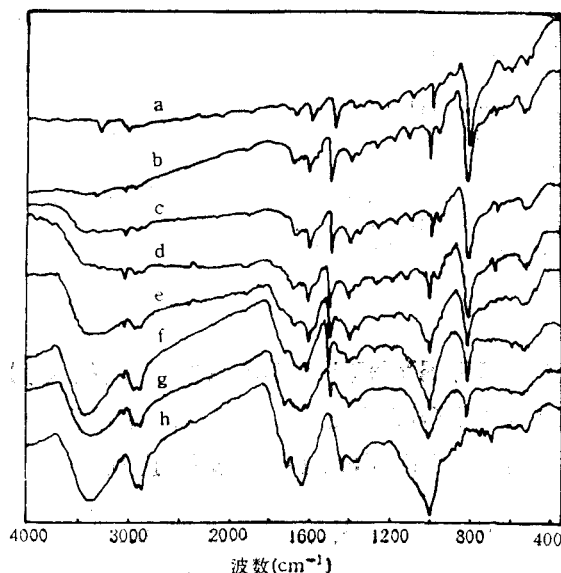


图 2 PDEBP、PBD 及 DEBP/BD 共聚物的红外光谱图

a: PDEBP; 从 b 到 g 为 DEBP/BD 共聚物, 单体摩尔比依次为: 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/5 和 1/10; h: PBD.

(2) PBD 样品的红外光谱图(谱线 h)在 1370cm^{-1} 和 $3300\text{—}3500\text{cm}^{-1}$ 的吸收说明聚合物中含有 O—H 键, 其中 1370cm^{-1} 对应于 O—H 键的面内弯曲振动, $3300\text{—}3500\text{cm}^{-1}$ 其最强处在 3400cm^{-1} , 对应于 O—H 键伸缩振动吸收。O—H 键的伸缩振动本应在 3640cm^{-1} 处, 这里吸收峰在低频区的迁移说明这种多羟基聚合物分子间是多分子氢键缔合, 其结果使分子间结合力增加, 聚合物变得不熔不溶。此外, 1650cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 的吸收说明 PBD 中含有双键, 1000 、 1445 、 2895 和 2940cm^{-1} 的吸收证实了在 PBD 中 CH_2 的存在。因此, PBD 的结构应为结构 III。

(3) 随着交联剂 (DEBP) 量的减少, DEBP/BD 共聚物的红外光谱图中 (谱线 b, c, d, e, f 和 g), 3400cm^{-1} 的宽峰逐渐增强 (与 3030cm^{-1} 峰相比), 3030cm^{-1} 的吸收逐渐减弱, 1000 与 820cm^{-1} 及 1650 与 1490cm^{-1} 相比, 具有同样的规律性, 说明两种单体共聚物的红外光谱图相当于两种单体均聚物红外谱图的叠加, 而那种单体用量越多, 在红外谱图上其相应均聚物的特征吸收越强, 具有很好的规律性。

此外, 谱线 b、c 和 d 在 3300cm^{-1} 处有微小吸收, 谱线 e、f 和 g 则不明显, 也可能是 3400cm^{-1} 的宽强吸收掩盖了它们在 3300cm^{-1} 处的微小吸收。说这种共聚物的结构主要

为 IV (或 IV'), 但仍有极少量的结构 V 存在。由于共聚过程非常之快, 结构 V 不可能单独存在, 只能存在于结构 IV (或 IV') 的分子链中, 未反应的活性炔基将随机出现, 但其量很少。

参 考 文 献

- [1] Akopyan, L. A., Tsaturyan, I. S., Gevorkyan, S. B. and Matsoyan, S. G., *Arm. Khim. Zh.*, **1982**, 35(9), 601; *Chem. Abstr.*, 97: 216772c.
- [2] LU Zhonghe, CHEN Jinghong, LI Yaohuan and YANG Yingsong, *Polym. Mater. Ser. Eng.*, **1987**, 56, 6904; *Chem. Abstr.*, 107: 41769d.
- [3] Sergeev, V. A., Chernomordik, Yu. A., Slonimskii, G. L., Askadskii, A. A., Tolchinskii, Yu. I., Sokolova, E. B., Shebanova, M. P. and Korshak, V. V., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1980**, 22(10), 2193; *Chem. Abstr.*, 94: 48139v.
- [4] CHEN Zhaohui, TONG Yiqing and LI Yinkui, Xian International Symposium on Functional and Fine Polymers Preprints, Xian China, **1988**, 195.
- [5] Winzer Achim, Born Erwin, *Ger(East)*, 70,091, *Chem. Abstr.*, 73: 16893m.
- [6] 复旦大学化学系高分子教研室编, 高分子实验技术, 复旦大学出版社, **1983**, 60.
- [7] 何曼君编, 高分子物理, 复旦大学出版社, **1983**, 286.
- [8] Bristow, G. M. and Watson, W. F., *Trans. Faraday Soc.*, **1958**, 54, 1731.

THE STUDY OF THE SYNTHESIS AND THE CHARACTERIZATION OF THE COPOLYMERS OF 1,4-BUTYNE-1,3-DIOL AND 4,4'-DIETHYNYLBIPHENYL

LI Yinkui, CHEN Zhaohui and LI Yuquan

(Department of Material Science and Applied Chemistry, National University of Defense Technology, Changsha)

ABSTRACT

The copolymers of 1,4-butyne-1,3-diol (BD) and 4,4'-diethynylbiphenyl (DEBP) in different ratios are first synthesized using $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ as catalyst. The density, the swellability and the average molecular weights between crosslinks of all copolymers are measured. As the mole ratio of DEBP/BD is larger than 1/5, the best solvent of copolymers is benzene, but as that is 1/10, the best solvent is ethyl alcohol. The IR spectra of all copolymers are done, too.

Key words 1, 4-Butynediol, 4, 4'-Diethynylbiphenyl