

π -二苯铬(O)催化聚合全氟丁炔-2*

黄耀曾 陶文田** 陈镜泓 李基森 周坚强 吴龙娣

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

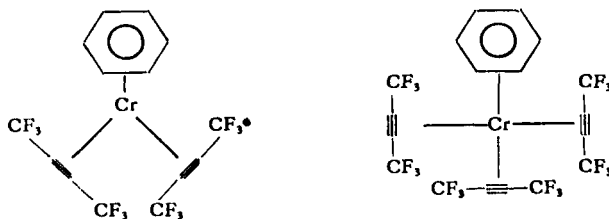
本文报道 π -二苯铬(O) 催化聚合全氟丁炔-2, 得到白色粉末状的聚全氟丁炔-2. 它不溶于任何溶剂, 对浓硝酸、浓硫酸和浓碱十分稳定. 热重分析、差热分析和差动扫描量热法分析的结果表明它在空气中非常稳定, 470℃ 时尚不发生氧化分解. 在空气中聚全氟丁炔-2 的热裂解活化能为 56.5 千卡/克分子. 当聚合反应在甲苯溶液中进行时, 用气液色谱检测到从 π -二苯铬(O) 分子失掉的苯分子. 我们初步推测了聚合反应的机理.

Домрачев 和 Разуваев 曾研究过 π -二苯铬(O) 对许多单体的作用, 发现在氮气下, 温度 20℃ 和 70℃ 时不能催化聚合苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯和环氧乙烷. 它仅能使丙烯腈催化为聚合物^[1].

Hagihara 等^[2-5]也曾经研究过 π -二苯铬(O) 对各种单体的催化作用, 发现零价络合物对乙烯和苯乙烯均无催化活性, 只有与一些氧化剂(如过氧化叔丁基或氧气)一起使用, 才有活性.

前文报道 π -二苯铬(O) 能催化全氟丙烯齐聚^[6]. 虽然曾报道过 β 或 γ 射线, σ 型三苯基铬和氟离子型亲核试剂都可催化聚合全氟丁炔-2 得到高聚物^[7-10], 但是应用有机金属 π -络合物催化聚合全氟丁炔-2, 前人尚未发现. π -二苯铬(O)/苯或四氢呋喃溶液, 在温度 -78℃ ~ 15℃ 范围内, 在氮气或真空封管中, 均能十分容易地催化聚合全氟丁炔-2. 所得聚合物为白色粉末, 不溶解于任何溶剂, 对浓硝酸、浓硫酸和浓碱都十分稳定. 热重分析表明聚合物开始分解温度为 470℃. 差热分析和差动扫描量热法均未观察到相变峰. 聚合物经红外光谱和元素分析表明其中仅含有全氟丁炔-2 的链节.

当 π -二苯铬(O) 在甲苯溶液中催化全氟丁炔-2 聚合时, 在甲苯溶液中检测到苯. 因



* 1980年4月3日收到. 朱钟沐. 包华清同志参加部分工作.

** 武汉大学.

此, 我们推测 π -二苯铬(O) 催化聚合全氟丁炔-2 的机理, 可能是由二个或三个全氟丁炔-2 的分子取代 π -二苯铬(O) 分子中的一个苯, 生成中间体络合物而引发了聚合反应。与 π -二苯铬(O) 催化齐聚全氟丙烯的反应具有类似的情况^[6]。

实 验 部 分

全氟丁炔-2 的制备和纯化: 三氯乙烯。经过氧化苯甲酰引发制成二聚体, 再氯化后脱氯化氢制得六氟丁二烯, 然后用 $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ 氟化, 再脱去氯分子便得到全氟丁炔-2 ($\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$), 经低温分馏, 产物的沸点为 -24°C , 气液色谱鉴定为单峰, 产率 35%。

π -二苯铬(O) 的制备如前文^[6]。

所有的溶剂经金属钠处理。

π -二苯铬(O)/苯或甲苯溶液催化聚合全氟丁炔-2: 在 60 毫升的硬质玻璃管中, 用氮气冲洗, 抽空反复操作三次, 然后在氮气保护下转移入 17 毫升的 π -二苯铬(O)/苯或甲苯溶液 (0.8 毫克分子)。催化剂浓度为 0.01 克/毫升。在干冰冷却下减压抽空, 并转入全氟丁炔-2 单体 6.8 克 (42 毫克分子)。催化剂 π -二苯铬(O) 与全氟丁炔-2 单体的克分子比为 1:50。在真空或在氮气常压下封管。将混合物摇动均匀, 置于室温 (15°C 左右) 下, 即可观察到体系中溶液的颜色从深黄变到血红色, 并有固体析出。40 小时之后, 在干冰冷却下开管, 回收少量未反应的单体, 分去溶液部分。若用甲苯溶剂 (反应前检测过 π -二苯铬(O)/甲苯溶液中不含有苯) 反应后的甲苯溶液中可由气液色谱检测出游离苯的存在。固体部分用 6N 盐酸煮沸 2—3 小时, 再水洗至中性, 继而用丙酮回流 6~8 小时。干燥后, 用发烟硝酸煮沸 9 小时, 过滤洗涤至中性, 并在干燥箱中 120°C 下干燥 3—4 小时, 所得白色粉末状固体聚合物重 6.7 克, 转化率为 98.5%。

同样的操作下, 4.5 克全氟丁炔-2 与 10 毫升 π -二苯铬(O) 的四氢呋喃溶液于 -78°C 下反应 15 小时, 得到 2.7 克白色粉末状聚全氟丁炔-2, 转化率为 60%。

热分析实验在 4.1 型差示热天平上进行。样品用量 5.8~10.0 毫克, 空气气氛, 重量量程 25 毫克。差热量程 ± 100 微伏 (参考材料为 Al_2O_3); 升温速度为 1°C 、 2°C 、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

差动扫描量热法是在 Perkin-Elmer 公司 DSC-2 上进行的。空气气氛, 50 毫升/分; 样品重量 4.54 毫克; 升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$; 走纸速度为 5 毫米/分; 量程 10 毫卡/秒。

结 果 与 讨 论

1. 聚合条件

π -二苯铬(O) 催化聚合全氟丁炔-2 时, 其聚合温度允许有较宽的范围, 甚至在 -78°C 尚有 60% 的转化率。一克分子 π -二苯铬(O) 能够催化 50 克分子的全氟丁炔-2。

2. 聚合物的结构

聚合物的红外光谱和元素分析数据如下: 红外光谱中于 1181、1290、1250 厘米^{-1} 有强吸收峰, 于 1140 厘米^{-1} 处有弱吸收峰。

元素分析:	$(\text{C}_4\text{F}_6)_n$	含碳量(%)	含氟量(%)
	理论值:	29.63	70.37
	实验值:	29.25	70.90

上述结果表明聚合物链结构仅含有全氟丁炔-2。聚合物对浓酸和浓碱的稳定性也说明了它是全氟聚合物。由于它不溶于任何溶剂而无法测定其分子量。

3. 聚合物的热稳定性

聚合物经热重分析, 差热分析和差动扫描量热法鉴定结果表明聚合物不存在相转变过程, 即未观察到熔融过程, 但在 557℃~559℃ 以及 637~647℃ 两处出现氧化放热峰 (见图 1 和图 2)。聚合物具有较高的热稳定性, 在空气中, 开始分解的温度为 470℃。

我们通过热重分析得到三个不同升温速度 1℃、2℃、5℃/分的热重曲线, 选择失重百分比为 25% 的裂解程度, 取对应的三个热重曲线中的温度分别为: 507℃、527℃、544℃, 作升温速度对数 $\lg \beta$ 对上述三个温度的倒数 ($1/T \times 1000$) 的线性图 (见图 3、图 4), 从直线的斜率, 利用下列公式^[1]便可求得全氟丁炔-2 在空气中热裂解活化能为 56.5 千卡/克分子。

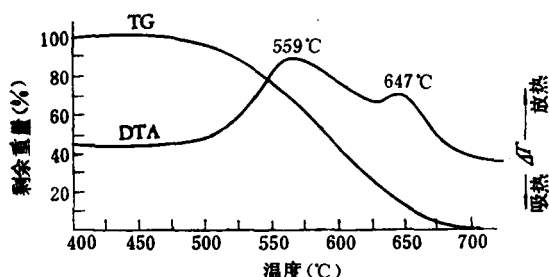


图 1 聚全氟丁炔-2 的热重分析和差热分析曲线
6.3 毫克; 5℃/分; 在空气气氛中

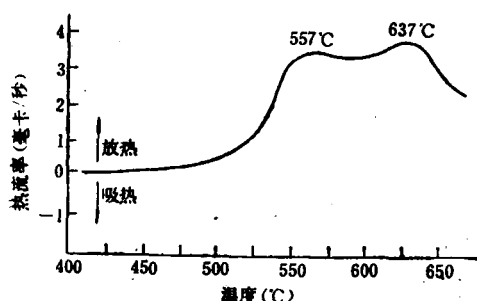


图 2 聚全氟丁炔-2 的差动扫描量热法分析曲线
4.5 毫克; 5℃/分; 空气气氛

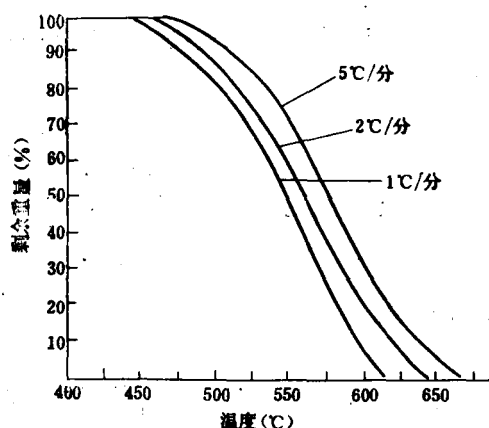


图 3 聚全氟丁炔-2 的热重分析曲线
升温速度为 1℃; 2℃; 5℃/分, 空气中

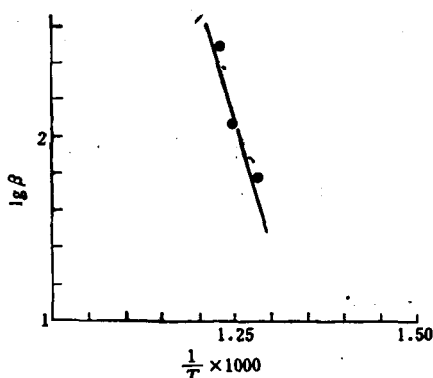


图 4 $\lg \beta$ 对 $\frac{1}{T} \times 1000$ 作图。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{A \cdot \Delta E}{R \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}} \right] - 2.315 - 0.457 \frac{\Delta E}{RT}$$

$$\Delta E = -4.348 \frac{d(\lg \beta)}{d\left(\frac{1}{T} \times 1000\right)}$$

$$\Delta E = 56.5 \text{ 千卡/克分子}$$

式中 β 为升温速度, 此处为 1°C 、 2°C 、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 。 α 代表反应物的反应程度。

参 考 文 献

- [1] Домрачев, Г. А., Разуваев, Г. А., Высокомолек. соед., **4**, 1822 (1962).
- [2] 山崎博史, 萩原信卫, 日化, **81**, 819, 821, 822(1960).
- [3] Yamazaki, H., Yamaguchi, M. and Hagihara, N., *Mem. Inst. Sci. Ind. Res.*, Osaka Univ., **20**, 107 (1963).
- [4] Yamazaki, H. and Hagihara, N., *ibid.*, **22**, 163 (1965).
- [5] Hagihara, N., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**(1), 98 (1965).
- [6] 黄耀曾, 李基森, 周坚强, 朱钟沐, 侯国裕, *J. Organometal. Chem.*, 在印刷中.
- [7] Harris, J. F., *U. S. Pat.*, 3,037,010 (1962); *Chem. Abstr.* **57**, 7465e (1962).
- [8] Brown, H. O. and Gewanter, H. L., *J. Org. Chem.*, **25**, 2071 (1960).
- [9] Boston, J. L., Sharp, D. W. A., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 3488 (1962).
- [10] Jackson, J. A., *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 2935-2940 (1972).
- [11] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1881 (1965); Ozawa, T., *J. Thermal. Anal.*, **2**, 301 (1970).

π -BIS(BENZENE)CHROMIUM(O)-CATALYZED POLYMERIZATION OF PERFLUOROBUT-2-YNE

Huang Yaozeng* Tao Wentian** Chen Jinghong***

Li Jisen Zhou Jianqiang Wu Longdi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Zerovalent π -bis (benzene) chromium (O) is able to catalyze the polymerization of perfluorobut-2-yne to form polyperfluorobut-2-yne, a white powder, which is insoluble in common solvents and stable towards concentrated nitric acid, sulfuric acid and alkali. TG, DTA and DSC analysis show the polymer is surprisingly stable in air. Oxidative degradation does not occur until 470°C in air. The activation energy for thermal degradation in air is found to be 56.5 kcal/mole. When the polymerization is carried out in toluene solution, benzene is detected by GLC. A possible mechanism is proposed.

* Formerly spelled as Huang Yao-Tseng.

** Wuhan University.

*** Zhu Zhong-mu and Bao Hua-qing participated part of the Work.