

4,4'-二乙炔二苯甲烷与苯乙炔的 共聚及共聚物的表征研究*

李银奎 鞠茂亮

(国防科技大学材料科学与应用化学系, 长沙)

摘 要

本文做了4,4'-二乙炔二苯甲烷的本体热均聚和催化均聚,并用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂做了4,4'-二乙炔二苯甲烷与苯乙炔的共聚,对均聚和共聚物中的不溶不熔组分测定了密度、溶胀度、Huggins参数以及交联点间的平均分子量 \bar{M}_c 。实验表明,该交联聚合物的最良溶剂是四氢呋喃,溶度参数为 $9.9\text{cal}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$,当用四氢呋喃为溶剂时的Huggins参数为0.34,并且在单体摩尔比中4,4'-二乙炔二苯甲烷用量越多,溶胀度越小,交联度越大。红外光谱分析表明,所有均聚及共聚物都为反式结构。

关键词 4,4'-二乙炔二苯甲烷、苯乙炔

1982年美国 Bilow 等首次提出用芳基乙炔作为碳-碳复合材料的浸渍剂,以取代传统使用的沥青^[1],并指出合成二乙炔基芳烃的主要目的之一是用于均聚、共聚或制成预聚体,聚合后的聚炔烃可用于生产碳-碳复合材料。国外已有二乙炔基芳烃共聚后作为航天飞行器耐高温烧蚀涂料的报道^[2]。

关于4,4'-二乙炔二苯甲烷的均聚研究,很少有文章发表。60年代初,苏联 Kotlyarevskii 等报道4,4'-二乙炔二苯甲烷(DEDPM)在 Cu_2Cl_2 的吡啶溶液中可聚合为不溶性乳白色聚合物^[3];70年代初,苏联 Sergeev 等用 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ 作催化剂,得到DEDPM的环状三聚体^[4]。

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化剂,做了不同摩尔比的DEDPM与苯乙炔(PA)的共聚和DEDPM的均聚,并做了DEDPM的本体热均聚,对均聚及共聚物中不溶不熔组分测定了密度、溶胀度、溶度参数及交联点间平均分子量 \bar{M}_c ,对所有聚合物做了红外光谱。

实 验 部 分

1. 主要试剂

苯乙烯、 Ph_3P 、 AlCl_3 、乙醚、二苯甲烷、二氧六环、N,N'-二甲基甲酰胺等均为化学纯试剂, PdCl_2 为分析纯试剂,苯乙烯在使用前需重新蒸馏。

2. 催化剂 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 的合成

* 1988年9月15日收到。

根据 Winzer 等报道的方法合成^[5]。

3. 单体的合成

- (1) 苯乙炔的合成 按文献[6]方法合成。
- (2) DEDPM 的合成 按文献[1]方法合成。

4. 聚合物的合成

- (1) DEDPM 催化均聚

准确称取一定量 DEDPM 及催化剂 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 放入反应器, 油浴加热, 随着温度的升高, 反应器中固体逐渐熔化, 当温度升至 120°C 左右, 开始激烈反应, 2 秒钟后反应趋于平缓并慢慢停下来, 在反应温度下保温 1 小时后得不溶不溶性聚合物, 保存于干燥器中待测性能。

- (2) DEDPM 热均聚

同于催化均聚, 只是不加催化剂, 反应在 203°C 发生。

- (3) DEDPM 与 PA 共聚

准确称取一定量 DEDPM 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 用移液管移取一定量 PA, 摇匀反应体系, 油浴加热, 随着温度升高, 反应物逐渐溶解, 加热到 140°C 时开始激烈的共聚反应, 3 秒钟后反应趋于平缓并慢慢停下来, 在反应温度下保温 1 小时。自然冷却至室温后加入苯溶剂, 放置二天后倾出聚合物的苯溶液, 在不溶组分中再加入苯反复溶解, 让不溶性组分中残余苯自然挥发至干, 对可溶组分蒸除掉苯溶剂、称重、保存于干燥器中待测性能。

5. 聚合物的表征

- (1) 不溶不熔组分密度 ρ_2 的测定: 用比重瓶法测定 ρ_2 ^[7]。
- (2) 不溶不熔组分溶胀度 θ 的测定: 根据报道^[7]的方法测定 θ 。
- (3) 不溶不熔聚合物交联点间平均分子量 \bar{M}_c 的测定: 首先选用一系列溶度参数 (δ_s) 不同的溶剂(表 1 所示), 测得该聚合物在各种溶剂中的溶胀度 θ , 用 θ 和 δ_s 作图, θ_{\max} 所对应的 δ_s 可看作是聚合物的溶度参数 δ_p , θ_{\max} 所对应的溶剂可看作是该聚合物的最良溶剂^[7]。如果选用最良溶剂为该聚合物的溶剂, 则根据 Bristow 等的经验公式 (1)^[8], 求得该聚合物的 Huggins 参数 X 为 0.34:

$$X = 0.34 + V_s/RT(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (1)$$

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

表 1 本实验中选用的有机溶剂溶度参数 (δ_s)^{*}

溶剂名称	δ_s	溶剂名称	δ_s	溶剂名称	δ_s
正己烷	7.3	甲 苯	8.9	苯 胺	10.8
正辛烷	7.55	苯	9.15	正丁醇	11.4
环己烷	8.2	四氢呋喃	9.9	二甲基甲酰胺	12.1

* 本表选自参考文献[7]; δ_s 的单位: $\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ 。

再根据式(2)求算该聚合物的 \bar{M}_c ^[7]:

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

ρ_2 : 聚合物的密度; V_s : 溶剂的摩尔体积; ϕ_2 : 溶胀度 θ 的倒数, 即 $\phi_2 = 1/\theta$.

(4) 红外光谱是在日立 270-30 型红外分光光度计上测绘, 用 KBr 压片法。

结果与讨论

1. 聚 4,4'-二乙炔二苯甲烷 (PDEDPM) 的合成

前已述及, 有关 DEDPM 均聚物的合成报道较少。本文做了 DEDPM 的单体热均聚, 并用不同量 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂做了 DEDPM 的催化均聚, 分别得到 PDEDPM, 聚合结果列于表 2。由表 2 看出, 不管催化剂用量多少, 催化聚合反应均在 120℃ 左右发生, 而热均聚所需温度较高; 产物不溶不熔, 产率都很高, 密度 ρ_2 , 溶胀度 θ 及 \bar{M}_c 都比较接近, 说明热均聚和用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化均聚效果都很好。鉴于催化剂中 PdCl_2 试剂价格昂贵, 从成本的角度来考虑, 热均聚优于用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂的催化均聚。由于产物不溶不熔, \bar{M}_c 较小, 所以产物为高度交联的均聚物。

表 2 DEDPM 均聚结果

催化剂/单体 (摩尔比)	聚合温度 (°C)	产物外观	ρ_2	θ	\bar{M}_c	熔程	产率 (%)	溶解性能
热均聚	203	黄褐色	1.093	1.442	213	300℃ 不熔	100	苯、 CHCl_3 、四氢 呋喃等中不溶、
1/84	118	棕褐色	1.091	1.448	219	300℃ 不熔	100	
1/350	120	棕褐色	1.090	1.441	212	300℃ 不熔	100	
1/860	122	棕褐色	1.092	1.450	217	300℃ 不熔	100	

2. DEDPM 与 PA 的共聚

DEDPM 与其它单体的共聚反应, 至今报道较少。本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂, 使不同摩尔比的 DEDPM 与 PA 共聚, 成功地得到共聚物, 共聚结果列于表 3。由表 3 看出, 单体配比为 1/5 时, 产物可分为可溶可熔和不溶不熔两个组分, 单体配比超过 1/5 时, 全部得到不溶不熔组分, 少于 1/5 时全部得到可溶可熔组分; 共聚产率都比较高(95% 以上), 而且与均聚物密度无明显差别, 但 DEDPM 用量越多, 溶胀度越小, 交联度越大; 聚合反应温度不随单体配比的改变而变化。

由上看出, 要得到较高产率的不溶不熔共聚物, 就应当选用单体配比较高, 但过高的单体配比将使单体 DEDPM 用量增多, 因 DEDPM 单体在有机合成上有一定困难, 产率较低, 生产成本较高, 因此, 选用单体摩尔比为 1/2 较适宜。

此外, 由于单体摩尔比超过 1/5 时, 全部得到不溶不熔组分; 小于 1/5 时, 全部得到可溶可熔组分, 说明共聚反应确实发生了。因为如果只是两种单体均聚物的共混物, 则不管单体配比如何, 体系中总可以分离出不溶不熔 (PDEDPM) 和可溶可熔 (聚苯乙炔 PPA) 两个组分。所以, 产物应当是两种单体的共聚物。交联剂 (DEDPM) 用量较多时, 共聚

表 3 DEDPM 与 PA 共聚结果*

DEDPM/PA (摩尔比)	聚合温度 (°C)	产物外观	ρ_2	θ_p	\bar{M}_c	熔程 (°C)	产率 (%)	溶解性
1/20	140	咖啡色	—	—	—	161—168	100	苯、CHCl ₃ 、四氢 呋喃等中可溶
1/10	140	咖啡色	—	—	—	167—174	98.0	
1/5**	140	咖啡色	—	—	—	125—131	38.9	
		棕褐色	1.096	1.916	467	300°C 不熔	57.8	苯、CHCl ₃ 、四氢 呋喃等中不溶
1/2	140	棕褐色	1.090	1.645	313	300°C 不熔	96.1	
1/1	140	棕褐色	1.091	1.582	231	300°C 不熔	98.8	

* (Ph₃P)₂PdCl₂ 用量: (Ph₃P)₂PdCl₂/PA = 1/100 (摩尔比); ** 用苯反复溶解后可得可溶和不溶两个组分.

物交联度较大,产物表现出网状聚合物的不溶不熔性质(但可溶胀);交联剂(DEDPM)用量较少时,共聚物交联度较小,产物表现出线形聚合物的可溶可熔性质(当然并非所有的线形聚合物都可溶可熔).所以不同单体配比得到的共聚物都是交联聚合物,只是交联度大小不同.

3. 不溶聚合物溶度参数 δ_p 和不溶聚合物与溶剂相互作用参数——Huggins 参数 X 的测定

图 1 是实验得到的交联聚炔烃在不同溶剂中的溶胀度 θ_p 与该溶剂的溶度参数 δ_s 的

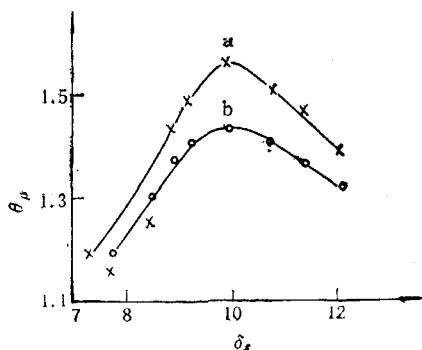


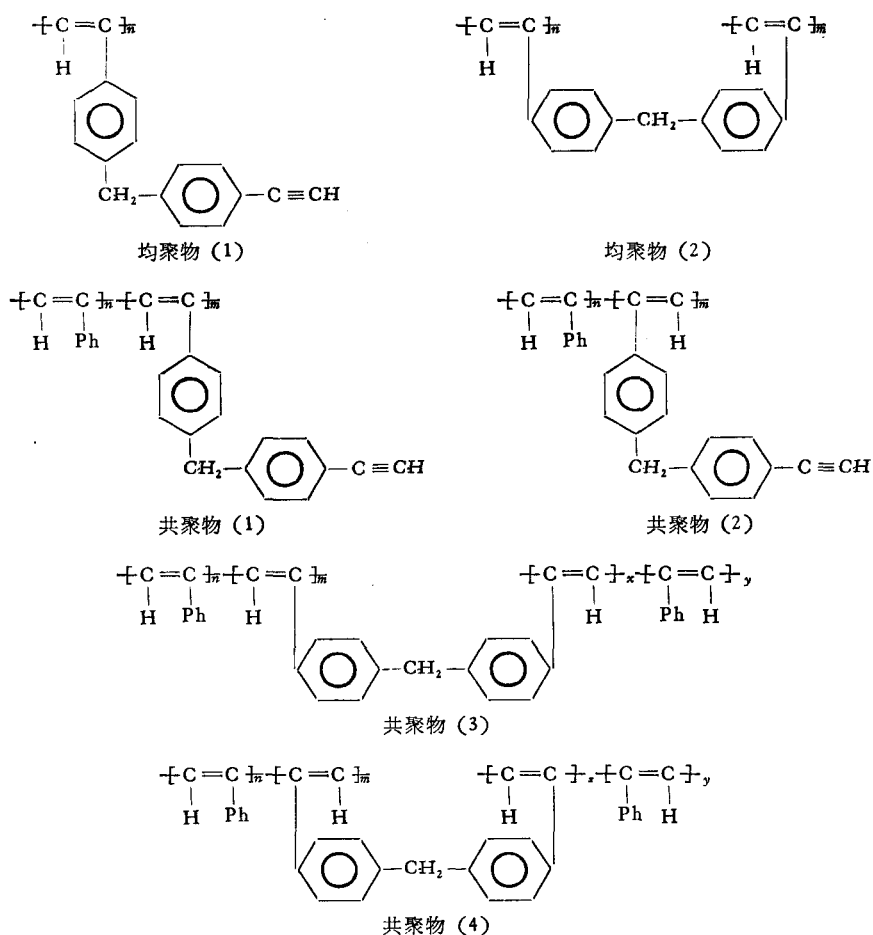
图 1 交联聚合物的溶胀度 θ_p 与溶剂溶度参数 δ_s 关系曲线

(a) DEDPM/PA 共聚物, 摩尔比=1:1; (b) PDEDPM.

关系曲线. 由图 1 看出, 两种不溶聚合物的最良溶剂都是四氢呋喃. 由于所选用的两种交联聚合物具有一定的代表性, 因此, 可近似地把本文中不溶不熔聚炔烃的最良溶剂都看作是四氢呋喃, 因此, 它们的溶度参数 δ_p 为 $9.9 \text{ cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$, 当用四氢呋喃作溶剂时它们的 Huggins 参数 X 为 0.34.

4. 聚合物的红外表征

PDEDPM 和 DEDPM 与 PA 的共聚物的构造主要有以下几种:



每种构造有顺式和反式两种构型,它们可通过红外光谱加以表征。

图 2 是均聚和共聚物的红外光谱图,同时也绘出了 PPA 的红外光谱图^[9]。由图 2 看出: (1) PDEDPM 在 2903cm^{-1} 处有亚甲基的特征吸收, 816cm^{-1} 的强吸收表示苯环为对二取代, PPA 在 700 和 750cm^{-1} 处的吸收表示苯环为单取代, 共聚后在 700 、 750 、 816 和 2903cm^{-1} 处都程度不同地有吸收; PPA 在 $3010-3030\text{cm}^{-1}$ 处的吸收裂分为二, 而以 3030cm^{-1} 处吸收较强, PDEDPM 在 3010cm^{-1} 处只有一个尖峰, 共聚后单体摩尔比较大时, 3010cm^{-1} 的吸收较强, 而 3030cm^{-1} 处仅以肩峰出现, 较小时, 3010 和 3030cm^{-1} 都出峰, 但以 3010cm^{-1} 较强, 这些都说明共聚物的红外光谱(谱线 b、c、d、e) 相当于两种单体均聚物红外光谱(谱线 a、f) 的叠加, 并且随着两种单体摩尔比的改变而作规律的变化: 单体摩尔比越大, PDEDPM 的特征吸收越强, 越小, PPA 的特征吸收越强。

(2) a、b、c 谱线在 3300cm^{-1} 处有炔基上 C—H 的伸缩振动吸收, 而 d、e、f 谱线无此吸收, 说明 DEDPM 的催化均聚物中有构造为均聚物(1)的形式, 两个单体摩尔比较大的

共聚物(单体摩尔比为 1/1 和 1/2) 中有构造为共聚物(1)和(2)的形式, 由于这些聚合物不溶不熔, 有一定的交联度, 不可能是直链分子, 所以均聚物(1)的形式只能存在于均聚物(2)的分子链中, 共聚物(1)和(2)的形式只能存在于共聚物(3)和(4)的分子链中。

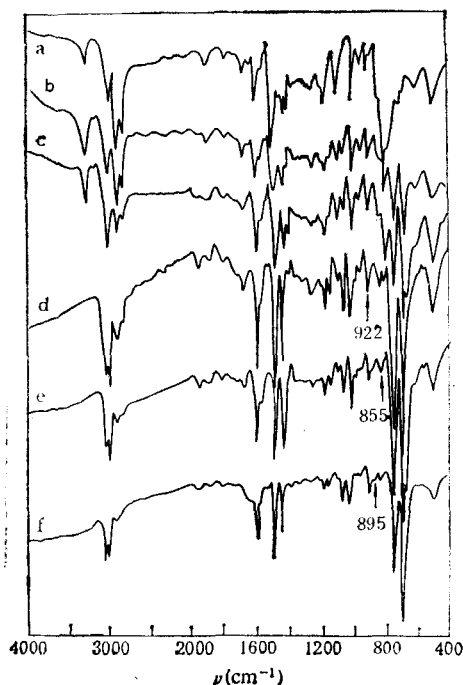


图 2 PDEDPM、PPA 和 DEDPM 与 PA 共聚物的红外光谱图

(a) PDEDPM; (b, c, d, e) 单体摩尔比依次是: 1/1, 1/2, 1/10, 1/20; (f) PPA^[9]。

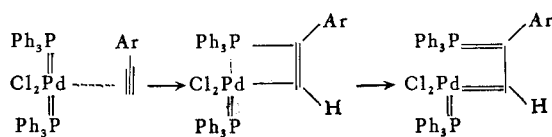
以上样品所用催化剂都是 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 。

d、e、f 谱线没有炔基上 C—H 的特征吸收, 说明就 DEDPM 和 PA 两种单体相比, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 对单体 PA 的催化活性较高, 单体摩尔比中 PA 比例越高, 聚合反应越完全, 聚合产物以共聚物(3)和(4)的形式存在。

(3) 所有谱线的一个共同特征是 1500cm^{-1} 与 1450cm^{-1} 峰高之比大于 1, 在 922 、 895 和 855cm^{-1} 三个峰中, 922cm^{-1} 峰最强。参照 Simionescu 等的报道^[10], 这些不同构造的聚合物都为反式构型。另外, DEDPM 热均聚产物的红外光谱图与谱线 a 形式完全相同, 说明热均聚与催化均聚产物具有相同的构造和构型。

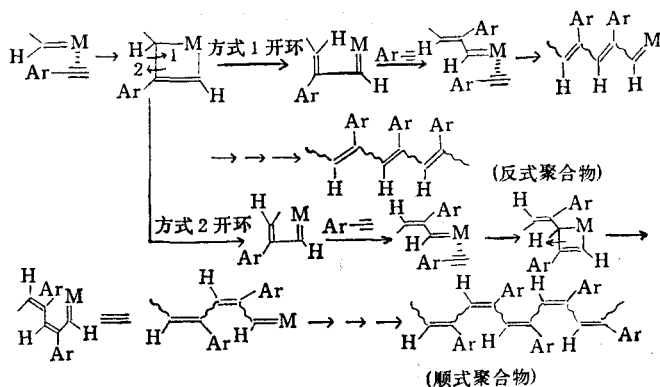
5. 聚合反应机理

由红外光谱分析结果可知, 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化芳炔得到反式共轭聚合物, 参照 Katz 提出的易位催化机理^[11], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 可能按下列机理催化芳炔聚合, 即首先催化剂与芳炔形成金属卡宾引发中心:



Ar 代表芳基, 也可以是苯基。

这种金属卡宾有很高的催化活性, 能迅速开始链增长反应:



这里生成的钯代环丁烯过渡态, 可按两种旋转方式开环。就双键而言, 如果按方式 1 开环, 得到反式聚合物; 按方式 2 开环, 得到顺式聚合物。由方式 2 开环, 共轭长链与钯原子上的取代基将产生较大的位阻效应, 由方式 1 开环, 位阻效应则小得多。所以用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化剂使芳炔聚合时, 生成的钯代环丁烯过渡态主要以方式 1 旋转开环得到反式聚合物。

参 考 文 献

- [1] Bilow N., Landis A. L. and Austin W. B., *SAMPE Journal*, 1982, 18, (3), 19.
- [2] Hercules Inc. Brit. 1, 435, 305(CI CO8K5/01), 12 May 1976, *Chem. Abstr.*, 85: 193512e.
- [3] Kotlyarevskii I. L., Zanina A. S. and Shergina S. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1963, 12, 2197. *Chem. Abstr.*, 60: 13324d.
- [4] Sergeev V. A., Korshak V. V., Shitikov V. K. and Vdovina L. I.; *Dokl. Vses. Konf. Khim.*, Atsetilena, 4th 1972, 3, 122 (Russ). *Chem. Abstr.*, 81: 78284n.
- [5] Winzer A., *Born E. Ger (East)* 70,091 (CI CO7c), 05 Dec 1969. *Chem. Abstr.*, 73: 16893m.
- [6] 李银奎、陈朝辉、童乙青, 石油化工, 1939, 18(3), 154.
- [7] 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.
- [8] Bristow G. M. and Watson W. F., *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 1731.
- [9] 李银奎、陈朝辉、童乙青, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 180.
- [10] Simionescu C. I. and Percec V., Dumitrescu, Svetlana; *J. Polym. Chem. Ed.*, 1977, 18(10), 2497.
- [11] Katz T. J. and Lee S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 422.

THE STUDY OF SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF COPOLYMERS OF 4,4'-DIETHYNYLDIPHENYLMETHANE AND PHENYLACETYLENE

LI Yinkui and JIU Maoliang

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

ABSTRACT

In this paper, the poly(4,4'-diethynyldiphenylmethane) is synthesised by the thermo-polymerization and catalysis polymerization (using $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ as catalyst) of 4,4'-diethynyldiphenylmethane in bulk, and the copolymers of 4,4'-diethynyldiphenylmethane and phenylacetylene is also synthesised using $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ as catalyst. The density, the swellability and, the solubility parameter, Huggins parameter and the average molecular weight between crosslinks (\bar{M}_c) of crosslinking products are measured. And the thermogravimetric analysis of crosslinking products and Infrared Spectra of all polymers are also done.

Key words 4,4'-diethynyldiphenylmethane, phenylacetylene