

# 可溶性稀土聚乙炔的某些结构特征\*

胡孝东\*\* 王佛松 赵晓江 颜德岳  
(中国科学院长春应用化学研究所) (上海交通大学应用化学系)

## 摘 要

本文利用 UV、IR、Raman、ESR 和 X 射线衍射等方法研究了可溶性聚乙炔的某些结构特征。发现非结晶的可溶性聚乙炔的光谱和波谱性质与结晶的膜状及粉末状聚乙炔有明显的差异,可能是由于它们的分子量相差悬殊造成的。实验结果表明,线型聚乙炔可能存在可溶的临界分子量,其值在  $\bar{M}_n = 500$  左右。

**关键词** 聚乙炔、稀土催化剂、结构

对聚乙炔的结构研究已有大量报道<sup>[1-4]</sup>,但研究对象多限于高分子量不溶不熔的粉末状或膜状聚乙炔。虽然用乙炔与其它聚合物,如聚丁二烯或聚苯乙烯等进行共聚,得到可溶的嵌段或接枝共聚物<sup>[5,6]</sup>,但由此得到的共聚物由于结构复杂,也难以深入研究聚乙炔的结构及其溶液行为。本文较系统地研究了低分子量可溶性聚乙炔的结构,并与不溶的聚乙炔的结构作了对比。

## 实 验 部 分

可溶性稀土聚乙炔采用  $\text{Nd}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_3\text{-AlR}_3$  催化体系,按文献[7]合成。

采用 PE599B 型红外光谱仪、DMS 90J 型 UV 光谱仪和 JYHG-255 型 Raman 光谱仪分别测定聚合物的 IR、UV 和 Raman 光谱,样品的 X 射线衍射谱、质谱和 ESR 谱则分别由日本理学 2028 型 X 射线衍射仪、JMS-D100 型色-质谱联用仪及 JES-FE 3AX 型 ESR 谱仪记录。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 聚合物的 UV、IR 及 Raman 光谱

图 1 列出了几种聚乙炔的 UV 光谱,比较图中三条吸收曲线可见,随着聚合物的分子量增大,其吸收波长发生红移。另外,可溶性聚乙炔的 UV 光谱上,在 420、407、382 和 358nm 等处有一系列的精细吸收峰出现,这是由于共轭双键体系中  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁是在分子中最高及次高占据轨道与最低及次低空轨道之间进行的<sup>[9]</sup>,故表现出多重吸收峰。

\* 本工作得到中国科学院科学基金的资助,1985年5月22日收到。

\*\* 现在上海交通大学应用化学系。

研究了可溶性聚乙炔 UV 光谱的溶剂效应。从表 1 可见, 溶剂对聚合物上述四条吸收波长的影响, 极性溶剂和与聚合物有相似结构的溶剂都使得吸收峰移向长波方向。而在庚烷等非极性溶剂中, 聚合物的吸收峰处于较短的波长处。

用  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  的激光束照射可溶性聚乙炔, 得到如图 2 所示的 Raman 光谱。由图可见, 在  $1540$  和  $1130 \text{ cm}^{-1}$  处有二条强的吸收谱带, 与文献报道的反式聚乙烯膜的 Raman 光谱相似<sup>[2]</sup>,  $1540 \text{ cm}^{-1}$  谱带归属于碳碳双键的振动吸收,  $1130 \text{ cm}^{-1}$  谱带为碳碳单键的振动吸收谱带。

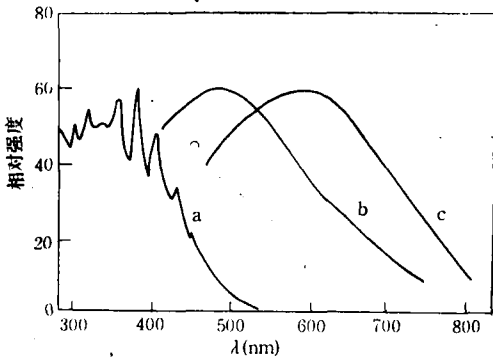


图 1 聚乙炔的 UV 光谱图

a. 可溶性聚乙炔,  $\bar{M}_n = 540$ ; b. 聚乙炔与聚异戊二烯接枝共聚物, 其中聚乙炔分子量约数千; c. 聚乙炔膜, 分子量约为  $10^4$ ; b、c 均引自文献 [8]

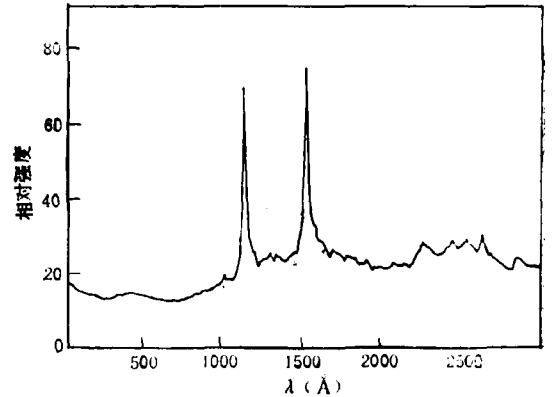


图 2 聚合物的 Raman 光谱图

激光波长  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ , 功率  $5 \text{ mW}$ , 扫描速度  $200 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ ; 样品抽真空封管测定

表 1 溶剂对聚合物 UV 光谱吸收峰位置的影响

溶剂 波长	甲 苯	氯 仿	庚 烷	己 烷	乙 醇	四氢呋喃
$\lambda_1(\text{nm})$	429	428	420	416	424	426
$\lambda_2(\text{nm})$	406	405	399	395	400	404
$\lambda_3(\text{nm})$	382	381	375	371	377	380
$\lambda_4(\text{nm})$	358	357	352	348	—	355

图 3 为可溶性聚乙炔的 IR 光谱图, 由图可见, 除显示出聚合物末端饱和基团的一些振动吸收谱带外 ( $2960$ 、 $2925$ 、 $2870$ 、 $1465$  和  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ), 还在  $802$ 、 $1100$ 、 $1260$  和  $3070 \text{ cm}^{-1}$  处出现一组新的谱带。随实验条件的改变, 这些谱带的吸收强度同步地呈现出规律性的变化。Tanaka 等<sup>[10]</sup>将此归属为聚乙炔的反-顺结构, 其中  $802 \text{ cm}^{-1}$  峰被认为是反-顺结构中 C—H 的面外变形振动吸收谱带。

为了便于研究聚乙炔的反-顺结构与聚合条件的依赖关系, 本文以  $802 \text{ cm}^{-1}$  谱带为反-顺结构的特征吸收谱带, 设  $R_1$  为  $802$  与  $1015 \text{ cm}^{-1}$  两个吸收谱带吸光度之比,  $R_2$  是  $740$  与  $1015 \text{ cm}^{-1}$  谱带吸光度之比, 其中  $1015$  和  $740 \text{ cm}^{-1}$  两条吸收谱带分别是聚乙炔的反-反结构和顺-反结构的特征吸收谱带<sup>[11]</sup>。试验结果表明,  $R_1$  随聚合条件, 如聚合温度、

催化剂浓度等的变化而变化,而  $R_2$  基本保持不变。

当  $R_2$  为常量时,由比尔定律出发,求出反-顺结构的含量  $C_{ss}$  与  $R_1$  有如下关系:

$$1/C_{ss} = 1 + K/R_1 \quad (1)$$

其中  $K$  为常数。通过 (1) 式,可半定量地求得  $C_{ss}$  与聚合条件的依赖关系。 $1/R_1$  与催化剂浓度有着较好的线性关系,结果如图 4 所示。可见随催化剂浓度增大, $1/R_1$  随之增大, $C_{ss}$  降低。

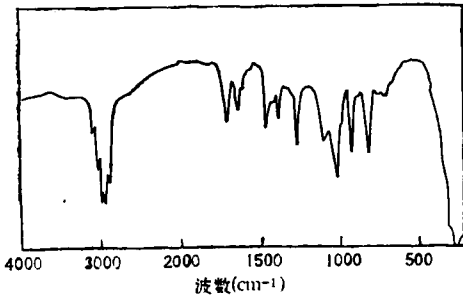


图 3 可溶性聚乙炔的 IR 光谱

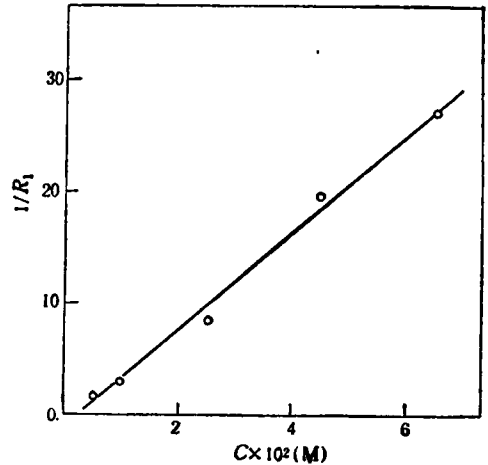


图 4  $1/R_1$  与催化剂浓度的关系  
 催化剂:  $\text{Nd}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_3\text{-AlEt}_3$ ,  $\text{Al}/\text{Nd} = 20$ ;  
 溶剂: 甲苯, 室温陈化 1 小时, 室温聚合 5 小时,  
 乙炔流量: 80ml/min

图 5 所示  $1/R_1$  与聚合温度的关系清楚地表明,反-顺构型的含量随着聚合温度的升高而增加,该聚合物在高真空下,于  $130^\circ\text{C}$  加热处理,其反-顺结构的含量也有所增加。

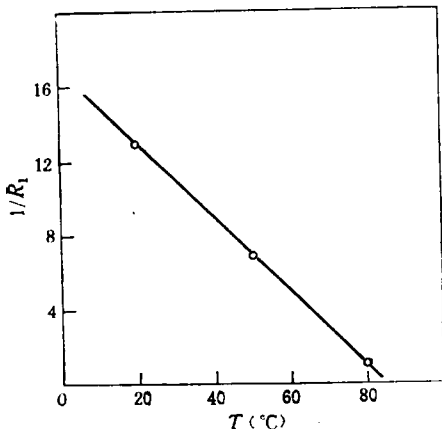


图 5  $1/R_1$  与聚合温度的关系  
 催化剂浓度:  $6.5 \times 10^{-2} \text{M}$ , 其它条件同图 4

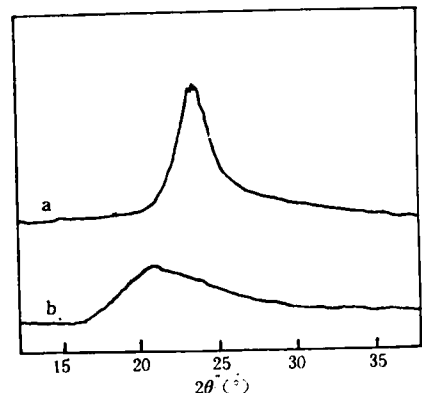


图 6 反式聚乙炔的 X 射线衍射图  
 a. 聚合物粉末; b. 可溶性聚合物

## 2. 聚合物的 X 射线衍射图及 ESR 谱

可溶性聚乙炔的质谱分析表明,裂解的主要产物是苯、甲苯,另外还出现  $C_2H_4$ 、 $C_3H_3^+$  和  $C_6H_5^+$  等碎片,这说明所得聚合物含  $-CH=CH-$  单元。

从聚乙炔的 X 射线衍射图可见(图 6),粉末结晶状聚乙炔在  $2\theta = 24^\circ$  附近有一个强的衍射峰;而可溶性聚乙炔则在  $2\theta = 21^\circ$  处出现一较强的散射峰。表明属于无定形结构。

可溶性聚乙炔的 ESR 曲线为洛仑兹线型,测得的  $g$  因子为 2.0022,与自由电子的  $g_e$  值 (2.0023) 相近,曲线的线宽 ( $\Delta H_{pp}$ ) 较宽,为 17G 左右,自旋浓度也很低,约为  $7.11 \times 10^{13} e^-/g$ 。

以上研究都表明,共轭分子中的电子离域程度是影响  $\Delta H_{pp}$  的主要因素。表 2 列出了不同分子量的反式聚乙炔的  $\Delta H_{pp}$  值和自旋浓度值,不难看出,聚乙炔分子量对其  $\Delta H_{pp}$  和自旋浓度都有着较大的影响。可溶性聚乙炔和膜状聚乙炔的分子量相差近两个数量级,其  $\Delta H_{pp}$  值和自旋浓度也相差较大。更为有趣的是,将刚刚聚合完毕而未终止的聚合物溶液(含有少量悬浮粉末)直接进行 ESR 测定,其线宽值恰好位于可溶性与粉末状聚合物两者线宽之间,为 14.5G。

表 2 不同分子量的反式聚乙炔的自旋浓度与线宽  $\Delta H_{pp}$

聚乙炔的宏观形态	可溶性聚乙炔	粉末聚乙炔	乙炔接枝聚合物*	聚乙炔膜**
数均分子量	$3-5 \times 10^3$	—	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^6$
自旋浓度 ( $e^-/g$ )	$6.6 \times 10^{13}$	$1.5 \times 10^{16}$	$1.6 \times 10^{17}$	$2.2 \times 10^{19}$
线宽 $\Delta H_{pp}(G)$	16—17	12—13	5	0.30—2.5

\* 引自文献 [8]; \*\* 引自文献 [12]。

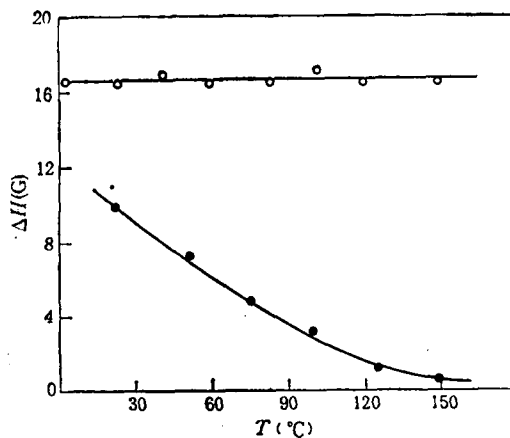


图 7 ESR 线宽与测试温度的关系

○ 可溶性聚乙炔; ● 聚乙炔膜,取自文献 [3]

图 7 展现了两种不同性状的聚乙炔的线宽  $\Delta H_{pp}$  与测试温度的依赖性。随温度升高,膜状聚乙炔的  $\Delta H_{pp}$  值随之变小,而可溶性聚乙炔基本保持不变。

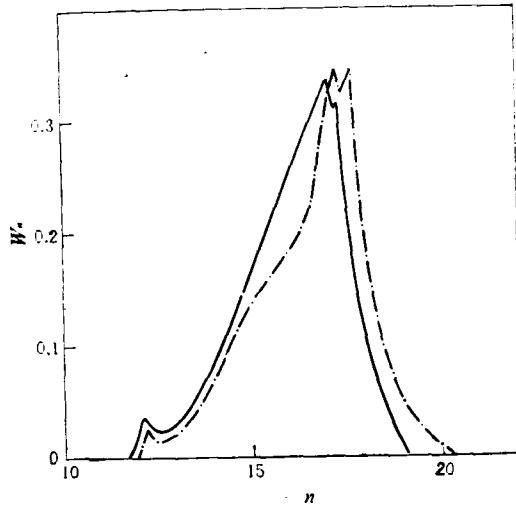


图 8 可溶性聚乙炔的 GPC 谱图  
 测试条件: 溶剂四氢呋喃; 流速 1ml/min;  
 紫外检测波长 380nm; 室温。  
 —— $\bar{M}_n = 322$ , - - - $\bar{M}_n = 277$

### 3. 可溶性聚乙炔的分子量及其分布

综合上述结果可见,可溶性聚乙炔由于分子量较低,而显示出某些新的光谱和波谱性质,本文测定了各种聚合条件下所得聚合物的数均分子量,发现可溶性聚乙炔的数均分子量都在 540 以下,相应的数均聚合度低于 20, 结果见表 3。

表 3 可溶性聚乙炔的数均分子量\*

试验编号	烷基铝	Al/Nd(mol 比)	聚合温度(°C)	催化剂浓度 $\times 10^2$ (M)	$\bar{M}_n$
2	AlEt <sub>3</sub>	10	15	1.5	541
34		10	15	1.75	507
23		20	15	0.5	502
26		20	15	6.5	322
76		20	50	6.5	277
53	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>2</sub> H	10	15	1.5	340

\*催化剂组分为 Nd(*i*-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; 测试室度 45°C, 溶剂: 苯。

图 8 为可溶性聚乙炔的 GPC 谱图,由于催化活性中心向烷基铝的链转移,造成了聚合物分子量分布曲线有多重峰出现,且分布较宽。

致谢 聚合物表征得到中国科学院长春应用化学研究所测试中心诸多同志和吉林大学化学系祖桂荣同志的大力帮助,谨表谢忱。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Shirakawa, H., Ikeda, S., *Polym. J.*, 1971, 2, 231.  
 [ 2 ] Shirakawa, H., Ito, T. and Ikeda, S., *Polym. J.*, 1973, 4, 460.  
 [ 3 ] Chien, J. C. W., Karasz, F. E. and Wnek, G. E., *Nature*, 1980, 285, 390.  
 [ 4 ] Wang Fosong, Zhao Xiaojang, Gong Zhi, Cao Yong, Qian Qenyuan, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, 3, 929.  
 [ 5 ] Galvin, M. E. and Wnek, G. E., *Polym. Prepr.*, 1983, 24, 14.  
 [ 6 ] Bates, F. S., Baker, G. L., *Makromolecules*, 1983, 16, 704.  
 [ 7 ] 胡孝东、王佛松、赵晓江、颜德岳, 高分子学报, 1987, (4),  
 [ 8 ] Bates, F. S. and Baker, G. L., in Private Communication.  
 [ 9 ] 蒋明谦, 有机化合物的同系线性规律, 科学出版社, 北京, 1980, p. 123.  
 [ 10 ] Tanka, K., Koike, T., Yoshizawa, K., Ohzeki, K., Yamaha, T., *Solid State Commun.*, 1984, 49, 165.  
 [ 11 ] Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11.  
 [ 12 ] Chien, J. C. W., Wnek, G. E., Karasz, F. E., Warakowski, J. M. and Dickinson, L. C., *Macromolecules*, 1982, 15, 614.

## STRUCTURE CHARACTER OF SOLUBLE POLYACETYLENE OBTAINED WITH RARE-EARTH BASED CATALYST

HU Xiaodong, WANG Fosong, ZHAO Xiaojang  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

YAN Deyue

(Department of Applied Chemistry, Jiaotong University, Shanghai)

### ABSTRACT

The structure and properties of soluble polyacetylene (PA) obtained with rare-earth catalyst are thoroughly investigated by UV, IR, Raman spectroscopes, ESR and X-ray diffraction. The soluble PA is different with film and powder PA in their spectra and ESR, which arises from the fact that the average molecular weight of the former is much lower than that of the latter. The experimental results indicate that linear PA usually has a critical average molecular weight for solution, and the soluble PA show some specular properties because its average molecular weight is below the critical value.

**Key words** Polyacetylene, Rare-earth Catalyst, Structure