

可溶性稀土聚乙炔的合成及其 聚合机理的研究*

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

研究了各种催化体系、催化剂浓度及聚合条件对催化效率(f)和聚乙炔分子量(\bar{M}_n)的影响。发现 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}_3$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_4\text{H}_9$) 催化体系可获得较大的可溶分数(q)。催化剂浓度、Al/Nd克分子比和聚合温度对 f 、 \bar{M}_n 及 q 均有一定影响。可溶性 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}_3$ 催化体系的UV光谱证实、Nd的价态与 AlR_3 混合与 AlR_3 混合后保持不变。PA的IR光谱示出, $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 及 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 体系获得的聚合物分别含有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-}$ 末端基。上述结果表明, 乙炔的聚合可能是通过单体在 Nd—C 键之间的插入进行的。

关键词 聚乙炔、稀土催化剂、溶解性

聚乙炔经氧化剂或还原剂掺杂后, 其室温电导率可达 $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[1,2], 已成为一个活跃的研究领域。然而对聚乙炔的研究大多集中在掺杂后的电导及结构方面^[3-6], 而对乙炔的配位聚合机理研究报道较少^[7,8]。其原因主要是合成的聚乙炔均为不溶不熔的高度结晶的聚合物, 无法应用配位聚合机理的有效研究方法进行研究。本文利用稀土催化剂合成出可溶性聚乙炔, 研究了聚合规律, 根据 IR 和 ¹H-NMR 谱所提供的聚乙炔端基信息, 提出了稀土聚乙炔的聚合机理。

实 验 方 法

1. 原料

乙炔和甲苯按文献方法纯化^[9], 烷基铝系德国 ROTH 产品, 用前未经处理。稀土化合物按文献[10]制备。

2. 聚合反应

将装有磁子搅拌的聚合瓶抽真空烘烤1小时后, 反复充氮数次。在室温下, 依次加入稀土化合物、甲苯, 缓慢滴加烷基铝。催化剂溶液在室温下陈化1小时后, 导入精制的乙

* 本工作得到中国科学院科学基金资助, 1985年5月22日收到。

** 现在上海交通大学应用化学系。

块,保持气体流量为 80ml/min,在连续搅拌下聚合 5 小时。然后用 3% 的 HCl-乙醇溶液终止反应,除去催化剂后,用蒸馏水洗至中性,滤去少部分悬浮物,在室温下抽干溶剂得到深红色树脂状产物,以上所有操作均在氮气气氛下进行。

3. 聚合物的表征

采用西德 Knauer 型 VPO 测定仪,以苯为溶剂测定可溶性聚乙炔的数均分子量。测定温度为 45°C。聚合物分子量分布由岛津 LC-4A 液相色谱仪测定,四氢呋喃为溶剂,室温测定。

用 PE 599B 型红外光谱仪记录聚乙炔的 IR 谱图。以 CDCl_3 为溶剂,制备 5% 聚合物溶液,封管后用 FX-100 型 NMR 测定其核磁共振谱。

结果与讨论

1. 乙炔在不同催化剂作用下的聚合规律

研究了催化剂种类、催化剂浓度、聚合温度等条件对催化剂的效率和聚乙炔分子量等参数的影响。

1. 催化剂的筛选 考察了一系列金属化合物与 AlEt_3 组成的二元催化体系合成可溶性聚乙炔的可能性,结果见表 1。综合考察催化剂的催化效率和聚合物的可溶分数两个因素,可以认为 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}$ 是较理想的催化体系。其它体系则催化效率极低或产物可溶分数很小,几乎得不到可溶性聚乙炔;或配位基团较大,反应终止后其水解产物不能从可溶性聚乙炔中除去,影响聚合物的表征。

表 1 不同催化剂的催化效率 f 及聚合物的可溶分数 q^*

参数 \ 催化剂	NdCl_3	$\text{Nd}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_3$	$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$	$\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$	$\text{Nd}(\text{naph})_3$	$\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$	$\text{Ti}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$
$f(\text{g/gMc}\cdot\text{h})$	0.008	0.012	0.30	0.35	0.237	0.36	10.8
$q(\%)$	0	0	54	61	53	75	2.1

* 催化剂另一组分为 AlEt_3 ; 催化剂浓度: $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$; $\text{Al/Mc} = 20$; 催化效率 $f = \text{聚合物总重量} / \text{催化剂中金属的重量} \times \text{聚合时间}$; 可溶分数 $q = \text{可溶部分聚合物重量} / \text{聚合物总重}$ 。

2. 催化剂浓度对 f 、 q 及 \bar{M}_n 的影响 由图 1 可见, $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlEt}_3$ 催化体系随催化剂浓度的增加,催化效率增大,而后不再改变,同时聚合物的可溶分数基本保持恒定。

图 2 为聚合物的数均分子量随催化剂浓度的变化规律。当催化剂浓度增加时, \bar{M}_n 随之降低,然后趋于恒定。这种现象似乎与高催化剂浓度时,链增长速率与链转移速率之间处于一种相对平衡状态有关。

3. Al/Nd 比对 f 、 q 的影响 利用两种不同烷基铝作助催化剂时,催化剂的催化效率与 Al/Nd 的变化规律相同,且都有各自的最大催化效率,结果如图 3 所示。双烯烃在非均相催化剂作用下聚合曾出现类似现象^[11],被解释为过多的烷基铝吸附在活性中心上,影响了活性链增长所致。而在均相催化剂中,不存在吸附问题,可能是烷基铝的缔合包裹

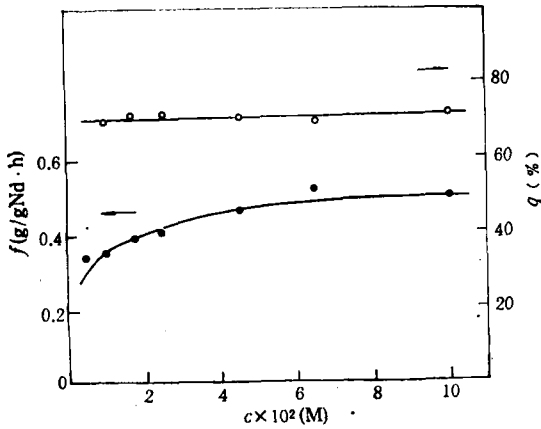


图1 催化效率及可溶分数与催化剂浓度的关系
 催化剂： $\text{Nd}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_3\text{-AlEt}_3$ ；
 其它条件同表 1

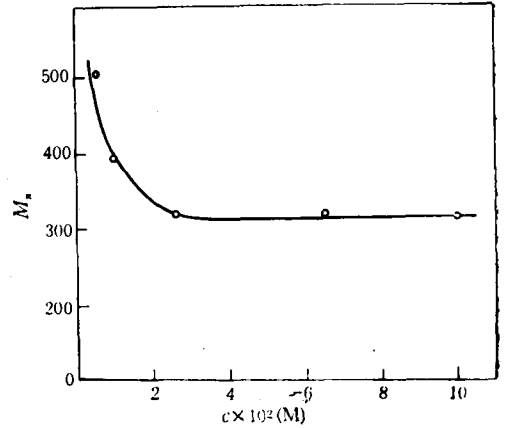


图2 数均分子量与催化剂浓度的关系
 聚合条件同表 1

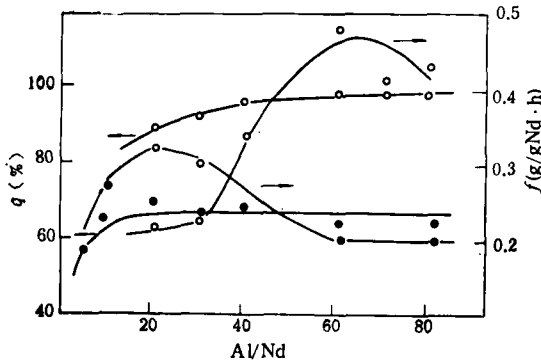


图3 催化效率及可溶分数与 Al/Nd 比的关系
 催化剂： $\text{Nd}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_3\text{-AlR}_3$ ，浓度为 $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ ；
 其它条件同图 1 ● AlEt_3 ；○ $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$

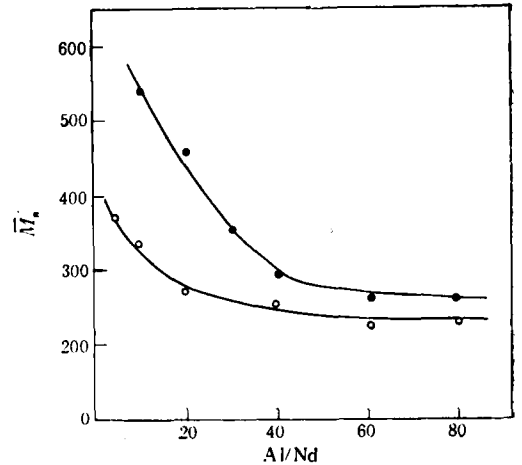


图4 数均分子量与 Al/Nd 的关系
 聚合条件同图 3；
 ○ AlEt_3 ；● $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$

了活性中心，影响了单体向活性中心的进攻造成的。另外不同烷基铝的催化活性也有明显的差别，其原因尚待研究。从图 3 还可看出，聚合物的可溶分数随 Al/Nd 的增大而增高，利用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ 做助催化剂时，所得聚合物可溶分数达 95% 以上。

图 4 列出 $\text{Nd}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_3\text{-AlR}_3$ 体系所得聚乙烯的数均分子量与 Al/Nd 的关系。由图可见，增大 Al/Nd 比，聚合物数均分子量单调降低，这是 Al/Nd 增大使链转移速度加大，而导致 \bar{M}_n 的降低。

4. 聚合物温度对 f 、 q 及 \bar{M}_n 的影响 图 5、6 分别为催化效率、可溶分数及数均分子量对聚合温度的依赖性。由图 5 可见，在 80°C 时催化效率反而比 50°C 时低，这可能是在较高温度下，形成的活性中心不稳定之故。

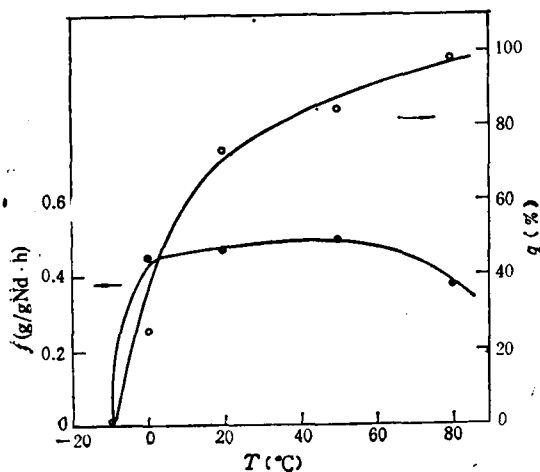


图5 催化效率及可溶分数与聚合温度的关系
催化剂浓度： $6.5 \times 10^{-2} M$ ，其余条件同图3

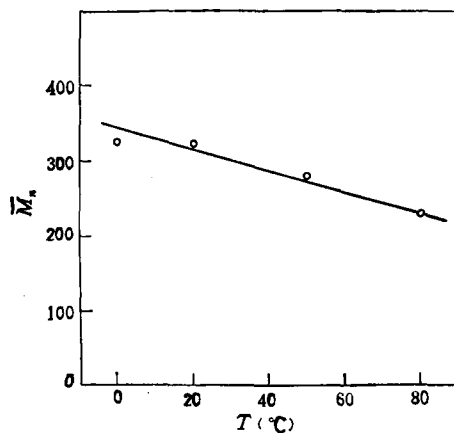


图6 数均分子量与聚合温度的关系
聚合条件同图3

2. $Nd(i-OC_2H_7)_3-AlR_3$ 催化聚合乙炔的机理

1. 活性中心价态 催化剂反应前后的UV光谱能反映出其价态有无变化，图7-a为 $Nd(naph)_3$ 的UV光谱，最强的吸收谱带位于582nm，这是 Nd^{+3} 的特征吸收谱带^[12]。当 $Nd(i-OC_2H_7)_3$ 与 $AlEt_3$ 加到一起时，特征吸收谱带位置无变化，且未出现新的吸收谱带，只是随着陈化时间的延长，吸收强度略有减弱，这表明催化剂两组分的反应未引起可测的价态变化。Nd仍以三价的形式存在。

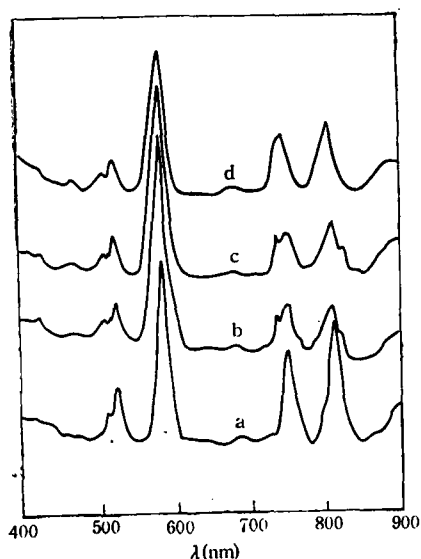


图7 催化剂溶液的UV光谱
溶剂：甲苯，催化剂浓度为 $2.5 \times 10^{-2} M$ ；
a. $Nd(naph)_3$ ；b, c, d. $Nd(i-OC_2H_7)_3-AlEt_3$ ，
陈化时间为0、1、3h。

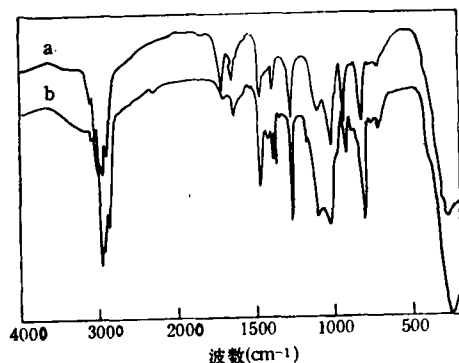


图8 聚乙炔的红外光谱图
催化剂：a. $Nd(i-OC_2H_7)_3-AlEt_3$ ，
b. $Nd(i-OC_2H_7)_3-Al(i-Bu)_2H$

2. 乙炔的聚合机理 目前人们普遍接受的在 Ziegler-Natta 催化剂作用下, 乙炔单体插入金属-碳键进行链增长反应的聚合机理, 由于难以从高度结晶、不溶不熔的聚乙炔中得到关于端基结构方面的信息, 因而未能获得充分有效的实验支持^[13, 14]。由于可溶性聚乙炔的分子链较短, 端基效应显著。如上述聚合机理成立, 那么改变烷基铝中配位基团, 就能从聚合物的结构上得到直接的反映。利用 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlEt}_3$ 催化剂合成的可溶性聚乙炔其 IR 光谱如图 8-a 所示。对图中饱和碳氢基团的振动吸收谱带的归属见表 2。结果表明, 聚合物的末端为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团。

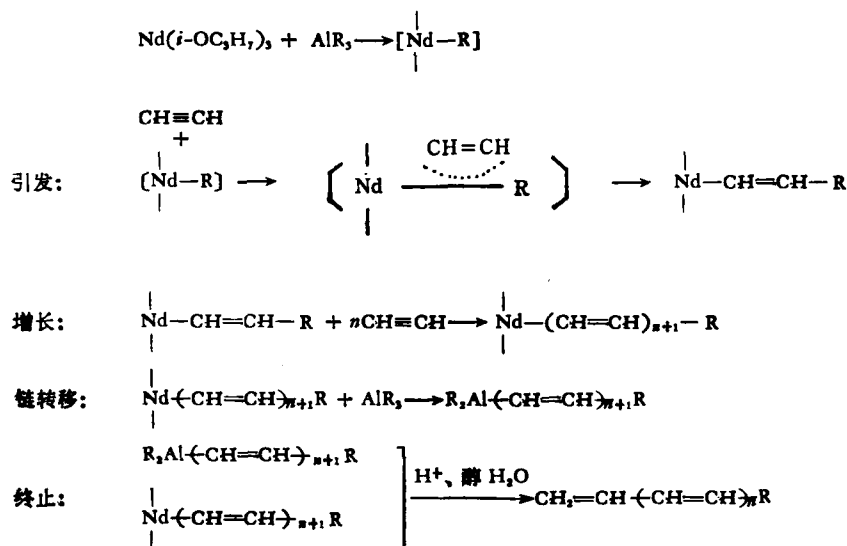
表 2 可溶性聚乙炔的 IR 吸收谱带

谱带位置 (cm^{-1})	2960	2925	2870	1465	1375
振动模型	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$
吸收强度	强	强	强	较强	较强
结 构	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$

用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ 或 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 代替 AlEt_3 为助催化剂时; 所得可溶性聚合物的 IR 谱图发生了两点变化, 在 1170cm^{-1} 处出现一新的谱带, 在 1385cm^{-1} 和 1365cm^{-1} 出现一分裂谱带, 见图 8-b。而 1385 和 1365cm^{-1} 两条谱带, 恰好是异丙基中连在同一碳原子上两个甲基相互作用引起甲基对称变形振动分裂造成的^[15], 是异丙基的特征吸收谱带; 1170cm^{-1} 谱带是异丙基中 C-C 键伸缩振动和甲基变形振动的偶合。因此可以断定, 聚乙炔分子带有一 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 端基。

另外, 从图 8 可以看到, 在 910cm^{-1} 处有一条较强的吸收谱带, 与 1, 2-聚丁二烯的 IR 特征吸收一致^[16], 在 1, 2-聚丁二烯中, 侧乙烯基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的振动波长是 910cm^{-1} ^[17], 因而有理由认为聚乙炔分子链还带有一 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 末端。

综上所述, 乙炔在 $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}_3$ 催化作用下, 其聚合机理如下:



据此反应机理,聚合物的结构应为 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n$ R, R 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

研究了不同烷基铝时所得的可溶性聚乙炔的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。将 0.826ppm 处吸收峰定为甲基质子的共振吸收,并参照 1,2-聚丁二烯中侧乙烯基 $-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ 上两个末端质子的化学位移值 (4.95ppm)^[17,18],将 4.974ppm 归属于聚乙炔分子末端 $=\text{CH}_2$ 基团质子的化学位移,分别求得两个共振吸收峰的面积,结果见表 3。由表 3 可见,甲基质子共振吸收峰面积与端烯基质子吸收峰的面积比值正好等于聚合物两个末端的质子数之比,这说明上述聚合机理是成立的。

表 3 聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 谱的质子吸收峰面积

编 号	S8-1	67	3	69	68	70	22	81
烷 基 铝	AlEt_3						$\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$	
0.826ppm 吸收峰 面积 $S_1(\text{cm}^2)$	8.0	11.2	7.5	9.5	10.5	9.5	15.0	11.5
4.974ppm 吸收峰 面积 $S_2(\text{cm}^2)$	5.5	7.5	5.0	6.5	7.0	6.5	5.0	4.0
S_1/S_2	1.45	1.49	1.50	1.46	1.50	1.46	3.00	2.88

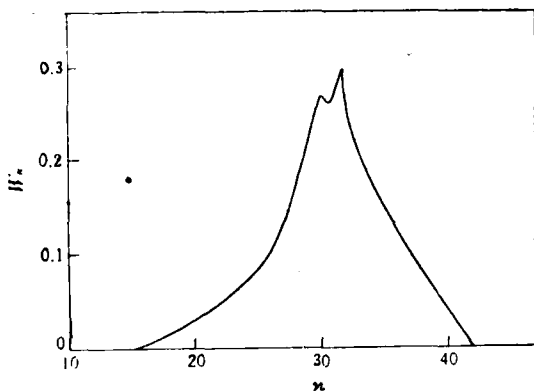


图 9 可溶性聚乙炔的 GPC 谱图

图 9 为可溶性聚乙炔的 GPC 谱图。图中的分子量分布曲线有明显的双峰出现,是典型的双活性中心或链转移反应为主所得聚合物的分子量分布曲线。这再一次证实了“可溶性聚乙炔的生成是活性链向烷基铝转移所造成的”聚合机理。

致谢 中国科学院长春应用化学研究所四室三组和测试中心的同志及吉林大学化学系祖桂芬同志曾给予多方帮助,深表谢忱。

参 考 文 献

[1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Hegger, A. J., *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.*, 1977, 578.
- [2] Chiang, C. K., Fincher, Jr., C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gan, S. C. and MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098.
- [3] Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., and MacDiarmid, A. G., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69, 5098.
- [4] Shimamura, K., Karasz, F. E., Chien, J. W. W. and Hiosch, J. A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 269.
- [5] Mehring, M., Weber, H., Müller, W., Wegner, G., *Solid State Commun.*, 1983, 45, 1079.
- [6] Mehring, M., Seidel, H., Müller, W., Wegner, G., *Solid State Commun.*, 1983, 45, 1075.
- [7] Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Polymer J.*, 1971, 2, 231.
- [8] Yu, L., Shen, Z. and Yang, M., *Synthetic Metals*, 1985, 11, 53.
- [9] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 12, 11.
- [10] 王佛松、陈文启, 稀土催化合成橡胶论文集, 科学出版社, 北京, 1980, P. 113; 134.
- [11] 王生龙、赵晓江、王佛松, 科学通报, 1983, (18), 1116.
- [12] 王佛松、沙人玉、金应泰、王玉玲、郑玉莲, 中国科学, 1979, (12), 829.
- [13] Shirakawa, H., Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 929.
- [14] Ikeda, S. and Tamaki, A., *J. Polym. Sci.*, B4, 1966, 605.
- [15] 沈德言, 红外光谱法在分子研究中的应用, 科学出版社, 北京, 1982, 第 75 页.
- [16] Binder, J. L., *Applied Spectroscopy*, 1969, 23, 17.
- [17] Chen, H. Y., *Anal. Chem.*, 1962, 34, 1134.
- [18] Mochel, V. D., *Rubber Chem. Tech.*, 1967, 10, 1200.

SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYACETYLENE AND INVESTIGATION OF POLYMERIZATION MECHANISM

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

YAN Deyue

(Department of Applied Chemistry, Jiaotong University, Shanghai)

ABSTRACT

Effect of various catalyst systems, catalyst concentration and polymerization conditions on the catalytic efficiency (f) and molecular weight (\bar{M}_n) of polyacetylene (PA) was investigated. It is found that larger amount of soluble fraction (q) of PA was obtained by catalyst systems $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}_3$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, i\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$). The catalyst concentration, Al/Nd molar ratio and polymerization temperature exert an influence on the f , \bar{M}_n and q . UV spectra of soluble catalyst systems $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-AlR}_3$ confirmed that the valence state of Nd remains unchanged after mixing it with AlR_3 . Results of IR spectra of PA showed that polymer obtained with $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $\text{Nd}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ contained $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ and $(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{-}$ end group respectively. The above mentioned results and the fact that $\text{CH}_2=\text{CH-}$ end group was observed for polymers indicated that polymerization of acetylene with studied catalysts might be carried out through insertion of monomer between Nd-C bond.

Key words Polyacetylene, Rare-earth Catalyst, Solubility