

乙炔在钒催化体系下的聚合*

龚 志 白景生** 杨国洁 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

曹 镛 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本工作采用三乙酰基丙酮钒及二乙酰基氧钒同烷基铝组成的催化体系, 研究了乙炔聚合的规律及聚乙炔成膜的条件, 并初步研究了聚乙炔膜的链节结构、形态结构及室温电导率。

自七十年代初, 白川^[1-3]等人用高浓度的 $Ti(OC_2H_5)_4-AlR_3$ 催化剂制备了聚乙炔薄膜以后, 由于掺杂的聚乙炔具有良好的导电性质, 引起人们的普遍重视, 并对合成聚乙炔催化体系进行了广泛地探索。研究了包括 Ti、V、Cr、W、Fe、Mo、Ln 等金属化合物组成的催化剂^[4-11]。虽然神原周等人^[8]指出, 钒催化剂对乙炔聚合有较高的催化活性, 但有关钒催化剂制备的聚乙炔直接成膜条件未见报道。本工作采用三乙酰基丙酮钒和 $[VO(acac)_2]$ 与三烷基铝组成的催化体系, 研究了乙炔聚合的规律及成膜条件, 并初步研究了聚乙炔膜的链节结构、形态结构及室温下的电导率。

实 验 部 分

乙炔由 CaC_2 与水反应制得。乙炔经无水氯化钙、五氧化二磷、活性氧化铝及活性碳脱水及杂质, 然后用液氮收集在真空的聚合系统中, 再流经干冰酒精冷却的两个蛇管, 进一步脱水, 贮于瓶中备用。

$V(acac)_3$ 和 $VO(acac)_2$ 按文献^[12]方法合成。 $Al(C_2H_5)_3$ 为西德 ROTH 产品, 用前未经处理, 按 100% 纯度计算。四氢呋喃为北京试剂一厂产品, 用 $LiAlH_4$ 处理后使用。甲苯为分析纯试剂, 经钾钠合金回流, 蒸馏后使用。苯甲醚, 化学纯, 使用前经蒸馏及 $\gamma-Al_2O_3$ 处理。正丁醚为北京试剂一厂产品, 经蒸馏及 $\gamma-Al_2O_3$ 处理。碘: 分析纯并经升华处理。

称取定量的钒化合物置于经抽空、烘烤及充氮处理的反应管内, 加入计量溶剂使之溶解, 在 $-40^\circ C$ 的冷液中加入定量的 $Al(C_2H_5)_3$ 。制得的催化剂于室温下陈化后使用。

* 1983 年 10 月 5 日收到。

** 辽阳化纤学院 82 届毕业生。

将催化剂在纯氮气流保护下,加入经减压至约 1×10^{-3} mmHg 并充氮处理后的聚合瓶内,在 -78°C 将瓶内氮气抽出。然后将催化剂均匀地涂布在聚合瓶壁上,用冷浴调节至适当的聚合温度。通入乙炔(压力为 450 mmHg),此时聚合瓶壁生成紫褐色有金属光泽的聚合物。聚合一定时间后,以氮气置换出瓶内剩余乙炔气体,在氮气流下加入干燥的甲苯、浸泡并更换甲苯,直至甲苯无色为止。取出聚合膜,置于真空干燥器内减压脱除溶剂。

用 Pekin-Elmer 599 型红外光谱仪测定聚乙炔膜的顺、反结构,含量按文献^[2]方法计算。聚合物的形态由 H-500 型电子显微镜用扫描方法测定。聚合物在真空中掺杂碘,并用四端子法测定电导率,称重法计算其掺杂量。

结果与讨论

1. $\text{V}(\text{acac})_3$ 和 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 与烷基铝组成的催化体系聚合乙炔的规律

1. Al/V 克分子比对聚合的影响

Al/V 克分子比在 2—8 之间变化,其聚合规律如表 1 所示,Al/V 克分子比大于 2 时,聚合物均可成膜。Al/V 克分子比在 4—6 之间催化活性及聚合物的顺式结构都较高。在此范围之外,催化活性及顺式结构均降低。这一结果与 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系的 Al/Ti 在 3—4 为成膜最佳条件接近^[3]。

2. 不同溶剂对聚乙炔成膜的影响

不同溶剂对催化活性及聚乙炔成膜的影响见表 2,甲苯和苯甲醚均可使聚乙炔成膜,

表 1 Al/V 克分子比对乙炔聚合的影响

| 催化体系 | 溶剂 | Al/V (克分子比) | 催化剂浓度 (毫克分子钒/毫升) | 聚合物 宏观状态 | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 聚合物顺式 含量(%) |
|--|-----|----------------|---------------------|-------------|-------------------|----------------|
| $\text{V}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 甲苯 | 8 | 0.32 | 成膜 | 3.45 | — |
| | | 6 | | 成膜 | 4.35 | 54.2 |
| | | 4 | | 成膜 | 2.23 | 46.5 |
| | | 2 | | 碎片 | — | — |
| $\text{V}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 苯甲醚 | 8 | 0.40 | 成膜 | 2.44 | 57.1 |
| | | 6 | | 成膜 | 2.80 | 64.4 |
| | | 4 | | 成膜 | 2.89 | 63.3 |
| | | 2 | | 成膜 | 1.15 | 63.6 |
| $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 甲苯 | 8 | 0.50 | 成膜 | 1.80 | 55.2 |
| | | 6 | | 成膜 | 2.90 | 63.2 |
| | | 4 | | 成膜 | 4.33 | 66.5 |
| | | 2 | | 成膜 | 1.93 | 57.7 |
| $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 苯甲醚 | 8 | 0.50 | 成膜 | 2.52 | 56.7 |
| | | 6 | | 成膜 | 2.97 | 63.7 |
| | | 4 | | 成膜 | 3.50 | 74.6 |
| | | 2 | | 碎片 | 0.67 | — |

* 聚合温度 -40°C , 聚合时间 15 分。

而四氢呋喃与正丁醚只能生成聚乙炔粉末。虽然后者不能使聚乙炔成膜,但催化活性仍然很高,这可能是单体容易向溶剂内扩散所致。聚合物宏观状态的不同,可能与溶剂引起聚合物微观形态不同有关。这点曾在 Al-Ti 体系中得到证实^[4]。由苯甲醚与甲苯为溶剂制备的聚乙炔膜顺式结构基本相同。

表 2 不同溶剂对乙炔聚合的影响*

| 催化体系 | 溶 剂 | 催化剂浓度 (毫克分子钒/毫升) | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 聚合物顺式含量 (%) |
|--|------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| V(acac) ₃ - Al(C ₂ H ₅) ₃ | 甲苯 | 0.40 | 成膜 | 1.80 | 56.1 |
| | 苯甲醚 | | 成膜 | 4.89 | 61.8 |
| | 四氢呋喃 | | 粉末 | 7.95 | 50.8 |
| | 正丁醚 | | 粉末 | 6.38 | 52.5 |
| VO(acac) ₂ - Al(C ₂ H ₅) ₃ | 甲苯 | 0.50 | 成膜 | 4.84 | 65.1 |
| | 苯甲醚 | | 成膜 | 3.51 | 66.7 |
| | 四氢呋喃 | | 粉末 | 6.73 | 56.5 |
| | 正丁醚 | | 粉末 | 5.24 | — |

* 聚合温度: -40°C; Al/V = 5.0 (克分子比); 聚合时间: 30 分。

3. 不同催化剂浓度对乙炔成膜的影响

由表 3 可见,随催化剂浓度的逐渐降低,聚合物的宏观状态由膜变为凝胶状。这是由于催化剂浓度过稀,催化剂不易挂在聚合瓶壁而沉积于底部,形成大团凝胶。因而要制备聚乙炔膜,需要较高的催化剂浓度。另外,不同状态的聚合物,其顺式含量也有所不同,凝胶状的聚合物顺式含量低于成膜聚合物。

表 3 不同催化剂浓度对聚乙炔成膜的影响

| 催化体系 | 催化剂浓度 (毫克分子钒/毫升) | 聚合物 宏观状态 | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 聚合物顺式含量 (%) |
|--|---------------------|-------------|-------------------|----------------|
| V(acac) ₃ - Al(C ₂ H ₅) ₃ ^{*1} | 0.05 | 成膜 | 2.13 | — |
| | 0.30 | 成膜 | 1.39 | 56.9 |
| | 0.20 | 成膜 | 1.03 | 50.5 |
| | 0.10 | 底部生成凝胶 | 1.73 | 38.2 |
| | 0.075 | 底部生成凝胶 | 1.62 | 38.4 |
| VO(acac) ₂ - Al(C ₂ H ₅) ₃ ^{*2} | 0.40 | 成膜 | 3.00 | 71.5 |
| | 0.20 | 成膜 | 2.81 | 71.0 |
| | 0.10 | 底部生成凝胶 | 4.71 | 58.9 |
| | 0.05 | 底部生成凝胶 | 2.73 | — |

*¹ Al/V = 4.0 (克分子比), 聚合温度 -30°C; *² Al/V = 5.0 (克分子比), 聚合温度 -40°C; 溶剂均为苯甲醚, 聚合时间 15 分钟。

4. 聚合温度对乙炔成膜的影响

以苯甲醚为溶剂, 改变聚合温度对聚乙炔成膜没有明显地影响, 但随聚合温度的增加, 催化活性增大, 聚合物顺式结构降低, 这种规律与 Ti(OC₂H₅)₄-Al(C₂H₅)₃ 体系相似。

表 4 聚合物温度对乙炔聚合的影响

| 催化体系 | 聚合温度(°C) | 聚合物宏观状态 | 催化效率 (克聚合物/克钒) | 聚合物顺式含量 (%) |
|---|----------|---------|-------------------|----------------|
| V(acac) ₃ - Al(O ₂ H ₃) ₃ * ¹ | -72 | 成膜 | 0.99 | — |
| | -30 | 成膜 | 1.54 | 69.9 |
| | 0 | 成膜 | 2.67 | 59.2 |
| | 18 | 成膜 | 3.37 | 53.3 |
| VO(acac) ₂ - Al(C ₂ H ₅) ₃ * ² | -67 | 成膜 | 2.35 | 69.9 |
| | 0 | 成膜 | 4.71 | 67.4 |
| | 17 | 成膜 | 5.90 | 58.4 |

*¹ 催化剂浓度: 0.4毫克分子钒/毫升, Al/V = 4.0, 聚合时间: 15分钟;

*² 催化剂浓度: 0.5毫克分子钒/毫升, Al/V = 5.0, 聚合时间: 30分钟。

5. 催化剂陈化时间对聚乙炔成膜的影响。

催化剂陈化时间在实验范围内,对聚乙炔成膜影响不大,但对催化活性有一定影响。时间太长或过短,催化活都较低,以 2 小时为宜。由于所用起始钒化合物的价态及配位体各异,可以推测,陈化时间对催化活性的影响,可能与钒的氧化还原程度有关。(表 5)

表 5 催化剂陈化时间对乙炔聚合的影响

| 催化体系 | 催化剂陈化时间 (分) | 聚合物宏观形态 | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 聚合物顺式含量 (%) |
|---|----------------|---------|-------------------|----------------|
| V(acac) ₃ - Al(C ₂ H ₅) ₃ * ¹ | 30 | 成膜 | 0.73 | 68.9 |
| | 60 | 成膜 | 1.19 | 74.2 |
| | 120 | 成膜 | 1.83 | 75.8 |
| | 360 | 成膜 | 1.50 | 72.8 |
| VO(acac) ₂ - Al(C ₂ H ₅) ₃ * ² | 30 | 成膜 | 0.54 | 54.6 |
| | 60 | 成膜 | 1.00 | 62.3 |
| | 120 | 成膜 | 3.37 | 74.8 |
| | 360 | 成膜 | 2.76 | 75.8 |

*¹ 催化剂浓度: 0.4 毫克分子钒/毫升; *² 0.5 毫克分子钒/毫升; 溶剂均为苯甲醚; Al/V = 5.0; 聚合时间 15 分钟

6. 不同价态的钒化合物及不同烷基铝对乙炔聚合的影响

不同价态的钒化合物与不同烷基铝组成的催化体系对乙炔聚合的影响如表 6 所示。它们均可使聚乙炔成膜,但对顺式结构及催化活性均有影响, V⁴⁺ 比 V³⁺ 的催化活性高,不同烷基铝对催化活性无明显影响。

表 6 不同钒化合物和烷基铝对乙炔聚合的影响*

| 催化剂组分 | 聚合物宏观状态 | 催化效率 (克聚乙炔/克钒) | 聚合物顺式含量 (%) |
|--|---------|-------------------|----------------|
| V(acac) ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃ | 成膜 | 0.77 | 59.5 |
| VO(acac) ₂ -Al(C ₂ H ₅) ₃ | 成膜 | 1.44 | 68.0 |
| V(acac) ₃ -Al(i-C ₄ H ₉) ₃ | 成膜 | 0.74 | 66.0 |
| VO(acac) ₂ -Al(i-C ₄ H ₉) ₃ | 成膜 | 1.21 | 67.0 |

* 催化剂浓度为 0.5 毫克分子钒/毫升; Al/V = 4 (克分子比); 溶剂苯甲醚; 0°C 聚合 10 分钟。

2. 碘掺杂的聚乙炔膜室温电导率

聚乙炔膜掺碘后的室温电导率如表 7 所示,其室温电导率在 $10-10^2(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 之间,掺碘量为 0.1—0.4(碘原子与 $-\text{CH}$ 基因之比)。此结果与钛体系制备的聚乙炔膜相类似^[1]。由表 7 可见, V^{3+} 制备的聚乙炔膜电导率低于 V^{4+} 所得的聚乙炔膜,此原因尚需进一步研究。

3. 聚乙炔膜的形态结构

对不同 Al/V 克分子比和不同溶剂制备的聚乙炔膜用扫描电镜观察其形态的变化。Al/V 克分子比对形态的影响如图 1 所示,虽然 Al/V 对聚合物的形态结构没有太大影响,

表 7 碘掺杂的聚乙炔膜室温电导率

| 催化体系 | 聚乙炔成膜条件 | | | | | | 电导率 ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹ | [(CH) _{1.9}] _n Y 值 |
|--|----------------|-----|---------------------|-------------|--------------|-------------|---|--|
| | Al/V (克分子比) | 溶剂 | 催化剂浓度 (毫克分子钒/毫升) | 陈化时间 (分) | 聚合温度 (°C) | 聚合时间 (分) | | |
| $\text{V}(\text{acac})_3-$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 4 | 苯甲醚 | 0.3 | 30 | -30 | 20 | 20.8 | 0.28 |
| | 5 | 苯甲醚 | 0.4 | 120 | -40 | 15 | 35.2 | 0.40 |
| | 5 | 苯甲醚 | 0.4 | 360 | -40 | 15 | 64.0 | 0.20 |
| $\text{VO}(\text{acac})_2-$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 4 | 苯甲醚 | 0.5 | 280 | -40 | 20 | 137 | 0.20 |
| | 4 | 苯甲醚 | 0.5 | 170 | -30 | 15 | 271 | 0.10 |
| | 5 | 苯甲醚 | 0.5 | 60 | -40 | 15 | 541 | 0.20 |
| | 5 | 苯甲醚 | 0.5 | 120 | -40 | 15 | 372 | 0.20 |
| | 5 | 苯甲醚 | 0.5 | 360 | -40 | 15 | 300 | 0.40 |

但当 Al/V 比较大时,纤维状的直径较细,约 500 Å。而 Al/V 克分子比在 2 或 6 时,纤维状的直径大于 1000 Å。用钒催化体系制备的聚乙炔膜的形态与钛体系制得的基本相似,可是钛体系制得的聚乙炔纤维直径仅 200 Å^[2]。钒体系制备的聚乙炔纤维直径远大于钛体系制备的聚合物。同时测定的钒体系聚乙炔视密度为 0.8 克/厘米³,而钛体系制备的聚合物密度仅为 0.3—0.6 克/厘米³。这与纤维的直径及堆集的紧密程度有关。

溶剂对聚合物的形态没有明显的影响,其形态如图 2 所示。都呈纤维状结构。

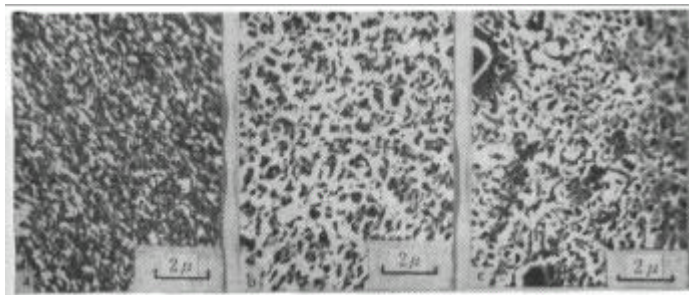


图 1 Al/V 克分子比与聚乙炔膜形态的关系 Al/V 克分子比: a—8, b—6, c—2

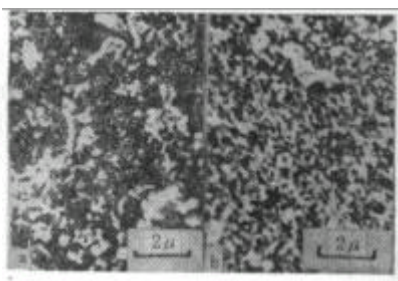


图 2 不同溶剂对聚乙炔膜形态的影响 a: 甲苯; b 苯甲醚

参 考 文 献

[1] Shirakawa, H. and Ikeda, S., *Polym. J.*, 1971, 2, 231.

- [2] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11.
[3] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 1943.
[4] Lutting, L. B., *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 1591.
[5] Watson, W. H. et al., *J. Polym. Sci.*, 1961, 55, 1135.
[6] Lutting, L. B., *Chem. Ind.*, 1960, 1135.
[7] Green, M. L. H. et al., *Chem. Ind.*, 1960, 1136.
[8] 神原周等, 工業化学杂志, 1982, 23, 243.
[9] Aldissi, M. et al., *Polymer*, 1982, 23, 243.
[10] 沈之荃等, 浙江大学学报, 1982, 186.
[11] 曹镛, 王佛松等, 科学通报, 1984, 153.
[12] *Inorganic Synthesis*, 1957, Vol. 5, 113.
[13] 白川英树, 山边时雄编, “合成金属”, 化学增刊, 1980, 87.
[14] Wang, F., Cao, Y., Qian, R. et al., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 929.
[15] Shirakawa, H. et al., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1977, 578.

POLYMERIZATION OF ACETYLENE WITH VANADIUM CATALYST SYSTEM

GONG Zhi, BAI Jingsheng, YANG Guojie, WANG Fosong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

CAO Yong and QIAN Renyuan
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Acetylene monomer was polymerized with vanadium based catalyst to form free standing film of polyacetylene (PA). The effect of polymerization conditions including catalyst concentration, aging time of catalyst, polymerization solvent and temperature on morphology, catalytic activity and cis content has been investigated. It is shown that the catalytic activity of catalyst system containing VO(acac)₃ is higher than that of V(acac)₃. The suitable conditions for preparing PA film: molar ratio Al/V of 4—6; concentration of vanadium compounds >0.4 mole/l. When tetrahydrofuran and n-butyl ether were used as polymerization solvent, PA power was formed. The cis content of PA film depends upon the polymerization temperature, but is not higher than 70%.

The room temperature conductivity of the PA film doped with I₂ is in the range of 10—10³ Ω⁻¹·cm⁻¹, similar to that prepared with Ti(OBu)₄-AlR₃. The conductivity of PA film obtained with catalyst system composed of V⁴⁺ was higher than that of V³⁺ catalyst. The observation by a scanning electron microscope showed that the film is composed of an accumulation of fibrils with diameter of 1000 Å. The bulk density is about 0.8g/cm³.