

· 研究简报 ·

1,4-丁炔二醇的均聚及与苯乙炔的共聚研究*

李 银 奎

(长沙工学院材料科学与应用化学系, 长沙, 邮政编码: 410003)

关键词 1,4-丁炔二醇, 苯乙炔, 催化剂, 共聚合, 聚合物

炔类聚合物由于具有长链 π 体系的结构特点, 理论上可作为结构型导电聚合物, 这一领域的研究工作正在迅速展开。

1,4-丁炔二醇(BD)可用 PdCl_2 , ZnCl_2 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 等多种催化剂催化聚合, 得到长链共轭的聚(1,4-丁炔二醇)(PBD)^[1-2]。苯乙炔(PA)可用热聚合、光聚合、电聚合、自由基聚合、等离子体聚合、催化聚合等聚合方法, 得到长链共轭的聚苯乙炔(PPA)^[3-5]。其中催化聚合报道最多, 所用的催化剂主要有: 过渡金属盐体系和 Ziegler-Natta 体系, 如 WCl_6 , MoCl_5 , $\text{AlEt}_3/\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ^[6-9]。

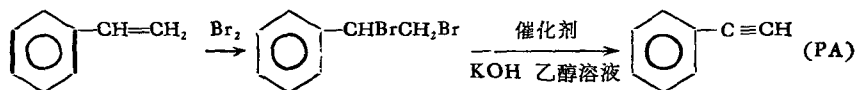
本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂合成了 PA-BD 共聚物, 并发现 MoCl_5 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也可催化聚合 BD, 得到长链共轭的 PBD, 对有代表性的聚合物做了红外光谱表征。

1. 主要试剂及规格

苯乙烯、1,4-丁炔二醇、苯、三苯膦、 MoO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等均为化学纯试剂, PdCl_2 为分析纯试剂。

2. PA 的合成

根据报道的方法^[10], 依下式合成 PA:



这里催化剂改用聚乙二醇 600。

3. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 和 MoCl_5 分别按 [11] 和 [12] 的方法合成**4. PBD 和 PA-BD 共聚物的合成**

反应器中加入一定量的单体和催化剂, 在加热器上连续升温, 单体熔化 (BD), 继续升温溶液颜色逐渐变黑。当温度到达特定值时, 激烈的聚合反应发生了。反应持续十秒钟后自动停止。此时反应物全部呈固态。在激烈反应发生的温度下恒温 1 小时, 聚合结束后, 取出聚合物, 于干燥器中保存 (PPA 用苯反复溶解, 清除不溶的催化剂)。

PA-BD 共聚物的合成是按一定比例加入两种单体和催化剂, 聚合遵循上述方法进

* 1990 年 4 月 11 日收到。

行。

5. 红外光谱图测试

用日立 270-30 型红外光谱仪绘制 (KBr 压片法)。

6. PBD 的合成

本文分别用 MoCl_5 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,使 BD 聚合获得成功。由表 1 看出,催化剂用量越多,聚合反应激烈发生时的温度越低产率越高。所得产物均为黑色,不溶不熔,聚合物与 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的 PBD 具有相同的外观特性。

表 1 BD 的催化均聚结果

催 化 剂	催化剂/BD (mol)	聚合温度* (°C)	产率(%)	外观、溶解及熔化性能
MoCl_5	1/100	120	71.46	产物都为黑色固体, 在苯、乙醇、 CHCl_3 、 THF 等中不溶。 在 350°C 时不熔。
	1/1000	138	69.26	
	1/10000	154	66.69	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1/10	120	97.02	
	1/100	210	78.65	

* 指激烈聚合反应刚发生时油浴的温度(表 2 同)。

7. PA/BD 共聚物的合成

表 2 示出了用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,不同比例的 PA/BD 的共聚结果及两种单体的均聚状况。在共聚过程中随着 BD 比例的增加,所得共聚物颜色越来越深,直至黑色。共聚激烈发生温度低于两种单体的均聚温度。PA 用量越多共聚物产率越高。PA/BD 摩尔比为 1/1 时,产物可分为可溶可熔和不溶不熔两个组分;大于 1 时,产物在苯、THF 等中全部可溶且可熔;小于 1 时,则产物不溶不熔。这些都说明共聚反应确实发生了,因为如果只是两种单体的均聚:(1) 聚合温度应在 85°C 以上;(2) 产率应是两种均聚产率的平均值;(3) 体系中可以分离出可溶可熔的 PPA 和不溶不熔的 PBD。当 PA 比例

表 2 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化 PA/BD 的共聚结果*

PA/BD (mol)	聚合温度 (°C)	产物个数	组分编号	产物外观	熔程 (°C)	产率 (%)	总产率 (%)	溶解性能
纯 PA	100	1	1	咖啡色	118—126	97.60	97.60	苯, CHCl_3 , THF 等中 全溶。
5/1	47	1	1	深褐色	108—117	98.31	98.31	
2/1	60	1	1	深褐色	151—170	98.82	98.82	
1/1	75	2	1	深褐色	125—135	7.03	91.53	苯, CHCl_3 , THF, 乙醇 等中不溶。
			2	黑色	300°C 不熔	84.50		
1/2	65	1	1	黑色	300°C 不熔	76.63	76.63	
1/5	60	1	1	黑色	300°C 不熔	63.41	63.41	
纯 BD	85	1	1	黑色	300°C 不熔	92.45	92.45	

* $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 用量: PA 均聚及与 BD 共聚时: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{PA} = 1/100$; 纯 BD 时, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{BD} = 1/100$, 摩尔比。

较高时,共轭长链中羟基分布较少,分子链之间氢键作用很弱,在溶剂的作用或加热时,氢键断开,一个个分子陆续进入溶剂或可自由移动,产物呈可溶可熔;当 BD 比例越来越高时,羟基在分子链中的分布越来越稠密,分子链间氢键的作用越来越强,溶剂作用或加热都不足以使氢键断开,单个分子难于自由移动,聚合物呈现不溶不熔。

8. 聚合物的红外表征

图 1 是分别用 MoCl_5 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的 PBD 的红外光谱图。由图 1 看出:

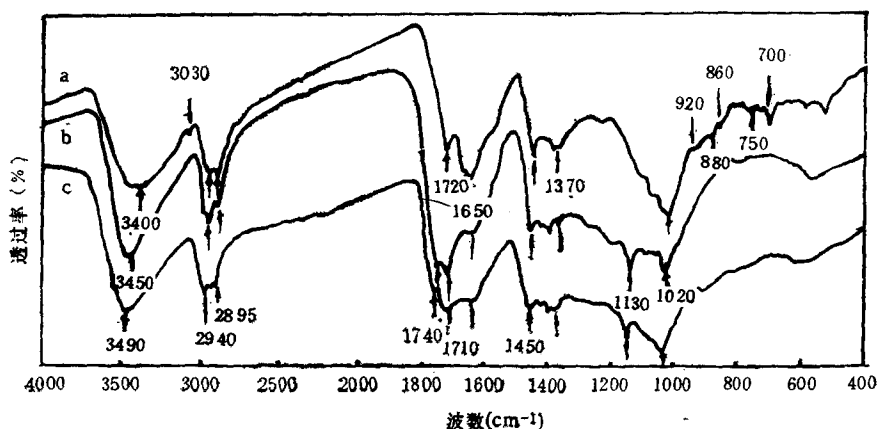


图 1 PBD 的红外光谱图

谱线 a、b 和 c 催化剂分别为: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 MoCl_5 ;
催化剂用量分别为 1/100、1/100 和 1/10000。

(1) 三条谱线在 2200 cm^{-1} 处没有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的特征吸收,说明这三种催化剂都能使 BD 打开三键进行聚合反应,得到具有长链共轭双键的聚合物。 $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 的吸收证明共轭双键的存在。

(2) 谱线 a 在 860 、 880 和 920 cm^{-1} 的三个小吸收峰中 920 cm^{-1} 吸收峰最高,鉴于用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的反式 PPA 有此特征^[8],本文认为我们用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的 PBD 具有反式结构。

(3) 谱线 b、c 基本相同,说明用 MoCl_5 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化得到的 PBD 具有相同的微观结构。由于谱线 b、c 明显不同于谱线 a, a 在 $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 有二个吸收峰,且 1650 cm^{-1} 峰较高, b、c 在 $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 有三个吸收峰,最高峰在 1710 cm^{-1} 处;同时 b、c 在 1130 cm^{-1} 处有一中等强度的吸收峰,表明用 MoCl_5 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化得到的 PBD 与 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 的 PBD 微观结构不同,文献[13]报道用 MoCl_5 催化剂得到的 PPA 具有顺式构型,且由于长链共轭聚合物只有顺反两种构型(四种构象),故本文中用 MoCl_5 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化剂得到的 PBD 应具有顺式结构。

(4) a 在 700 和 750 cm^{-1} 的吸收归属于催化剂中单取代苯的吸收, 3030 cm^{-1} 峰是苯环上 C-H 的伸缩振动吸收的贡献。

(5) 三条谱线在 1020 和 $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收说明聚合物中含有 O-H 键。

PA-BD 共聚物的红外谱图示于图 2。由图 2 看出:

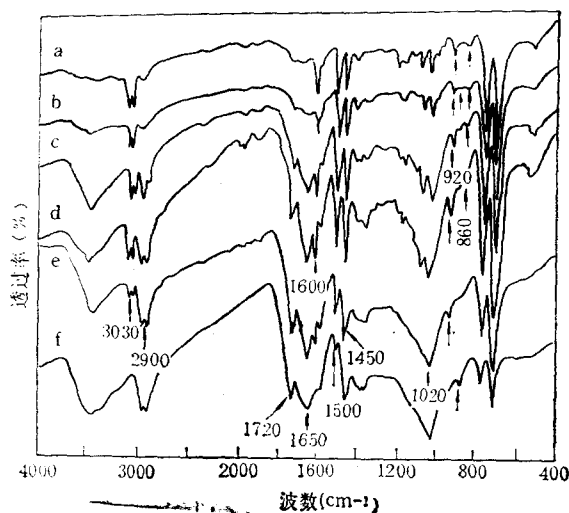


图 2 PA-BD 共聚物的红外光谱图

由谱线 a 到 f 单体摩尔比依次为: 5/1、2/1、1/1 (可溶可熔组分), 1/1 不溶不熔组分, 1/2 和 1/5。

(1) 1600 、 1500 、 1450 cm^{-1} 的特征吸收归属于苯环的骨架振动, 3030 cm^{-1} 的吸收是双键或苯环上 C—H 的伸缩振动, 700 和 750 cm^{-1} 的吸收为苯环单取代, C≡C 键在 2200 cm^{-1} 的特征吸收消失说明炔键已被打开。

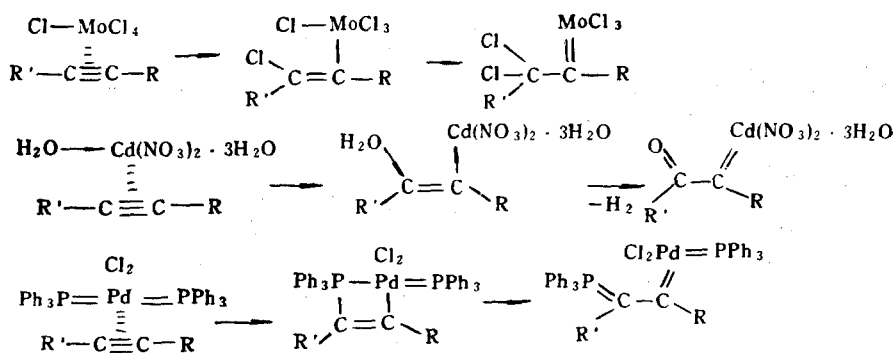
(2) 随着两种单体配比中 BD 量的增加, 表现 PBD 特征吸收的峰 3400 、 2900 cm^{-1} 左右。 1720 、 1650 、 1370 cm^{-1} 越来越强, PPA 的特征吸收越来越弱, 表明共聚物中 BD 单元比例随之增加。

(3) 与谱线 d 相比, 谱线 c 中表现 PPA 的特征吸收强一些, 而表现 PBD 的特征吸收弱一些, 说明在可溶可熔组分中含有更多的苯乙烯结构单元。而在不溶不熔组分中含有更多的 1, 2-二羟甲基乙烯结构单元。因此可溶可熔组分中羟基分布少一些, 分子间氢键作用弱一些, 产物呈可溶可熔性质, 不溶不熔组分中羟基分布多一些, 分子间氢键作用强一些, 产物呈不溶不熔性质。

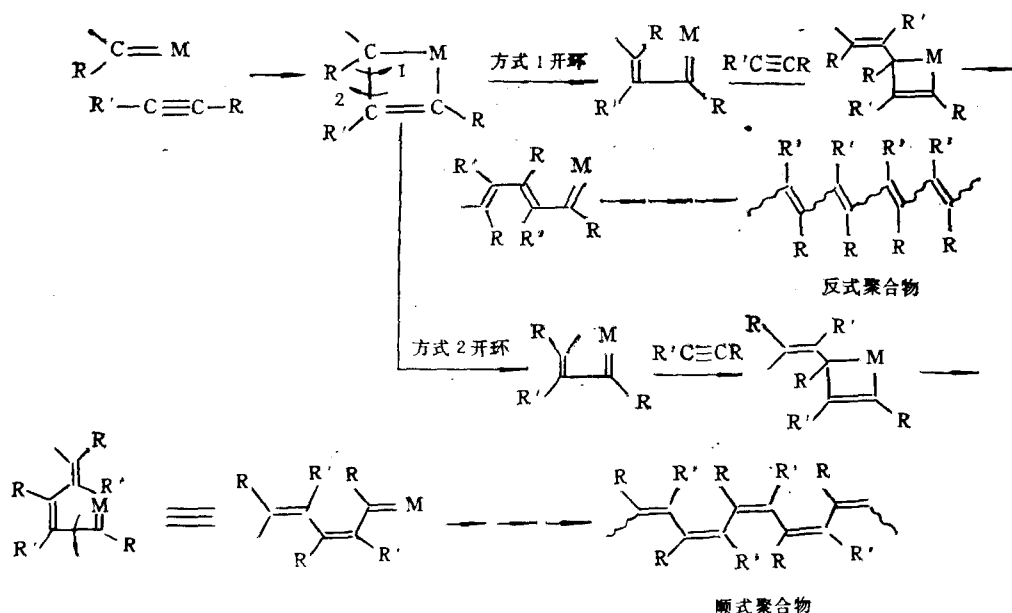
(4) 由 a 到 e, 920 、 890 (不明显)、 860 cm^{-1} 三个峰中最强峰是 920 cm^{-1} , f 在 890 、 860 cm^{-1} 等峰被 1020 cm^{-1} 处的强宽吸收所掩盖, 说明用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的这种共聚物的微观结构主要为反式结构^[8]。

9. 聚合反应机理

MoCl_5 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 都是第六周期过渡金属盐类。 MoCl_5 在潮湿空气中迅速水解放出 HCl, 说明 Mo—Cl 键容易在给电子试剂的作用下异裂形成 Cl^- , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 中 $\text{Cd} \leftarrow \text{OH}_2$ 和 $\text{Pd} \leftarrow \text{PPh}_3$ 的配位键在炔基配位的影响下可以被削弱和断裂。本文认为这三种过渡金属盐类作为炔烃的聚合催化剂, 其聚合过程遵循易位催化机理^[14], 即在聚合反应开始时, 单体先与催化剂络合, 进而形成金属卡宾完成链引发:



链增长反应如下所示:



BD 均聚时, $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{M} = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 MoCl_3 或 $\text{Pd} = \text{PPh}_3$;

PA-BD 共聚时, M 是 $\text{Pd} = \text{PPh}_3$, $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{OH}$, H, Ph .

反应中生成的环丁烯过渡态依两种方式旋转开环聚合。按第一种方式将得到反式结构,按第二种方式将得到顺式结构。当金属上的负性基团或配位体较大时,按第一种方式开环位阻相对较小,有利于链增长聚合。 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 的配位体 Ph_3P 较大,位阻效应显著,主要以第一种方式开环,产物主要为反式结构。 MoCl_5 的负性基团相对较小, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 由于 H_2O 中氧没有外 d 轨道容纳反馈电子, H_2O 的配位不十分牢固,在高温下存在部分解离是可能的,所以这二种催化剂主要按第二种方式旋转开环,得到顺式结构为主的聚合物。除位阻效应外影响旋转开环方式的其它原因尚在探索之中。

参 考 文 献

- [1] Akopyan L. A., Tsaturyan, I. S., Gevorkyan S. B. and Matsoyan S. G., *Arm. Khim. Zh.*, 1982, 35(9), 601. (*Chem. Abstr.*, 97: 216772c).
- [2] Lu Zhonghe, Chen Jinghong, Li Yaohuan and Yang Yingsong, *Polym. Mater. Ser. Eng.*, 1987, 56, 6904. (*Chem. Abstr.*, 107: 41769d).
- [3] 杨始莖, 特殊性能高分子学术论文报告会预印集, 中国, 桂林, 1984, 437.
- [4] Masuda T. and Higashimura T., *Advances in Polymer Science*, 1981, 81, 121.
- [5] Simionescu C. I. and Grovu M., *Angew Makromol. Chem.*, 1983, 111, 149.
- [6] Kuwane Y., Masuda T. and Higashimura T., *Polym. J.*, 1980, 6(12), 387.
- [7] Virgil Percec, *Polymer Bulletin*, 1982, 10, 1.
- [8] Simionescu C. I., Percec V. and Svetlana Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15(10), 2497.
- [9] Chiang A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20(7), 1807.
- [10] Bilow N., Landis A. L. and Austin W. B., *SAMPE Journal May/ June*, 1982, 19.
- [11] Winzer Achim and Born Erwin, *Ger (East)* 70, 091. (*Chem. Abstr.*, 73: 16893m).
- [12] Hammer Harald, Fischer Claus, Hauff Horst, Gaertner Waltraud, Hammer Ursula and Hentschel Rolf, *Ger (East)* 140, 668. (*Chem. Abstr.*, 94: 142056n).
- [13] Virgil Percec, *Polymer Bulletin*, 1983, 10, 1.
- [14] Katz T. J. and Lee S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 422.

THE STUDY ON HOMOPOLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 1,4-BUTYNYEDIOL

LI Yinkui

(Department of Materials Science and Applied Chemistry, Changsha Institute of Technology, Changsha, Post code 410003)

ABSTRACT

The conjugative poly(1,4-butyne-1,3-diol) (PBD) was synthesized using MoCl_5 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ catalysts respectively. The behaviours of copolymerization of phenylacetylene (PA) and butyne-1,3-diol (BD) were investigated by $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ catalyst. When $\text{PA/BD} \geq 1$ (mole ratio), the copolymers are soluble and fusible. When $\text{PA/BD} = 1$, the copolymers obtained can be separated into two components, one is soluble and fusible, another insoluble and infusible. When $\text{PA/BD} \leq 1$, the copolymers are insoluble and infusible. According to IR spectra of homopolymers and copolymers, the metathesis catalysis mechanism was proposed.

Key words Butyne-1,3-diol, Phenylacetylene, Catalyst, Copolymerization, Polymer