

## 三乙胺催化丙炔醇的聚合\*

杨慕杰 郑 敏\*\* 刘尚志 孙宏枚 张来有\*\*

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

### 摘 要

本文应用三乙胺催化聚合丙炔醇, 研究了该聚合反应的特征及动力学行为. 制得带有光泽的褐色粘性固体产物, 聚丙炔醇显示半导体及顺磁特性.

**关键词** 丙炔醇、三乙胺催化剂、聚丙炔醇

炔醇类聚合物具有相似于聚乙炔的共轭结构, 理论上可作为结构型导电高分子. 同时, 由于其具有羟基, 可望聚合物可溶, 及提高导电聚合物的抗氧化性及耐热稳定性. 因此, 近30多年来科学家们竞相进行了不同程度的研究. 采用的聚合方法有等离子体聚合、辐照聚合、高压聚合和催化聚合. 并且开发了一系列催化体系, 其中研究最多、比较有效的是一些含 Pd、Ni、Mo、W、Zn 等过渡金属络合物催化剂<sup>[1-3]</sup>. 迄今鲜见应用三乙胺作丙炔醇聚合催化剂的报道. 本文报道了用三乙胺催化聚合丙炔醇的结果.

## 实验部分

### 1. 原料及试剂

丙炔醇(化学纯), 上海试剂二厂出品, 经减压蒸馏(42℃/5332.9Pa)纯制. 三乙胺、吡啶、甲苯、环己酮、二甲基甲酰胺、正己烷、甲醇、乙醇、丙酮均为分析纯试剂. 原料及试剂用前均经活性氧化铝浸泡处理.

### 2. 聚合及聚合物处理

聚合在真空抽烤充氮处理过的安瓿瓶中进行. 在氮气氛围保护下按一定比例向安瓿瓶内注入丙炔醇、三乙胺及溶剂. 摇匀后, 在恒定温度下聚合. 聚合结束后, 得均匀的褐色粘液. 聚合物用乙醚进行沉淀和洗涤. 室温凉干, 在50℃下真空干燥8小时. 所得聚合产物为带有光泽的褐色粘性固体.

### 3. 聚合物分析

聚合物红外光谱用 Nicolet 5-DX (FTIR) 红外分光光度计, 以 KBr 压片测得. 分子量以甲醇为溶剂, 联苯甲酰标样作参比, 用 Knauer 蒸汽压渗透仪测得. 特性粘度 $[\eta]$ 是以吡啶为溶剂, 在30℃下测定, 按一点法计算:  $[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}$ .

顺磁共振谱由 JES-FE1XG 型顺磁共振仪测定. 采用固定锰标分别和聚丙炔醇样品

\* 1991年8月17日收到; 浙江省自然科学基金资助项目; \*\* 浙江省测试技术研究所

及已知自旋浓度的金刚石标样同时记谱,计算聚合物未成对电子浓度(N)和g因子.聚合物热性能由CDR-1型差动热分析仪给出.

聚合物电性能测定样品,经冷压成膜(室温,600kg/cm<sup>2</sup>)或溶液涂膜制得.体电阻通过高阻计(>10<sup>6</sup>Ω)和电桥法(<10<sup>6</sup>Ω)在室温、相对湿度80%下测定.膜层厚度由Minitest 2000薄层测厚仪得到.

## 结果与讨论

### 1. 聚合反应特征

三乙胺催化丙炔醇的本体聚合,受聚合温度影响较大.在温度为100℃时,聚合很慢,转化率较低.随着温度升高,聚合速率增快,转化率增大,聚合产物由易吸潮的棕红色粘液,变为带有光泽的褐色粘性固体(表1).适合的温度是120℃.温度过高,聚合过程中伴有氧化发生,产物的红外谱图于1700 cm<sup>-1</sup>处显示羰基特征吸收.由于丙炔醇在100—130℃不发生热聚合,表明三乙胺在实验温度范围内是丙炔醇聚合有效、易得的催化剂.

Tab. 1 Effect of temperature on polymerization of OHP

T (°C)	Conversion (%)	Catalytic Activity (gPOHP/molNEt <sub>3</sub> )	Properties of Polymer
100	32.0	101.0	Brownish-red sticky liquid; high hygroscopicity; dissoluble in ethanol, acetone, methanol and pyridine.
110	51.8	163.3	
120	60.6	191.0	Brown sticky solid; capable of forming film; low hygroscopicity; dissoluble in methanol, pyridine, and in acetone in part (~30%)
130	79.6	251.9	

Polymn. Conditions: [OHP]=[M]=12 mol/l; [NEt<sub>3</sub>]=[cat]=2.12 mol/l; 24 h

延长聚合时间,聚合转化率提高.在8小时前转化率与时间基本成线性关系,随后偏离线性,但转化率仍逐步提高.聚合产物的特性粘度随聚合时间的延长也同时增加(表2).

Tab. 2 Effect of polymerization time

Time (h)	2	3	5	7	10	14	19	24	36
Conversion (%)	6.0	9.8	17.8	23.3	32.8	41.8	51.9	57.9	74.4
[η] (ml/g)	/	/	/	/	/	5.38	5.66	6.12	6.39

Polymn. Temperature: 120℃; Other conditions are the same as Table 1

单体与催化剂的摩尔比对聚合转化率有一定影响.M/cat 摩尔比在3—10范围内有较高的转化率.最佳用量比为[M]=12mol/l; [cat]=2.12mol/l,此时催化效率达191 g POHP/molNEt<sub>3</sub>.

三乙胺催化丙炔醇的聚合,在甲苯、吡啶、环己酮、二甲基甲酰胺几种溶剂中均可进行.除在强极性的二甲基甲酰胺中聚合,聚合转化率(~40%)和[η]值(4.74)相对较低外,其余溶剂对聚合的影响差别不大,在120℃下聚合24小时,转化率均在60%左右,特性粘度都≥5ml/g.

## 2. 聚合反应动力学行为

固定单体和催化剂浓度,在100—130℃范围内改变温度,进行三乙胺催化聚合丙炔醇,测得时间-转化率曲线如图1所示.可见,随着聚合温度升高,聚合速率增快,转化率增大.由图1曲线过原点切线的斜率求出不同温度下的 $R_p$ 值,以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图(图2),按Arrhenius公式求得聚合反应的表现活化能 $E_a=52.6$  kJ/mol.

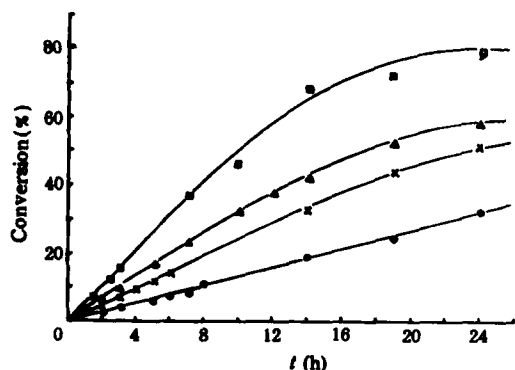


Fig. 1 The time-conversion curves at different temperature; (□) 130℃; (△) 120℃; (×) 110℃; (○) 100℃. Conditions are the same as Table 1

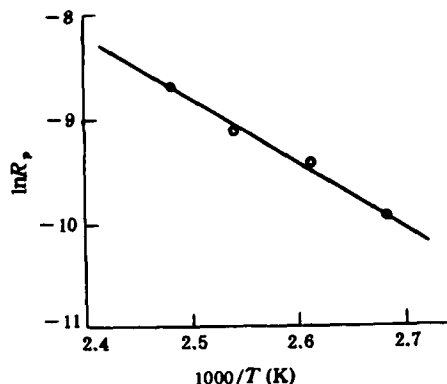


Fig. 2 Effect of temperature on polymerization rate conditions are the same as Figure 1

固定单体浓度和聚合温度(120℃),在甲苯溶剂中进行聚合.由不同催化剂浓度下的时间-转化率曲线,求得聚合反应初速率 $R_p$ .以 $\lg R_p$ 对 $\lg[\text{cat}]$ 作图,得一直线(图3),其斜率为1,表明聚合反应速率与三乙胺催化剂浓度呈一级关系,即 $R_p \propto [\text{cat}]$ .在同样条件下,以 $-\ln(1-c)$ 对 $t$ 作图,发现均为直线(图4).表明聚合速率对单体浓度呈一级关系成立,即 $R_p \propto [M]$ .

综上所述,得聚合速率方程为:

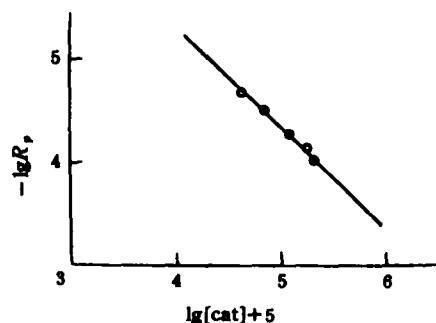


Fig. 3  $\lg[\text{cat}]$  VS.  $-\lg R_p$  curves for the polymerization of OHP  
Conditions:  $[M]12\text{mol/l}$ ; 120℃; Toluene solvent

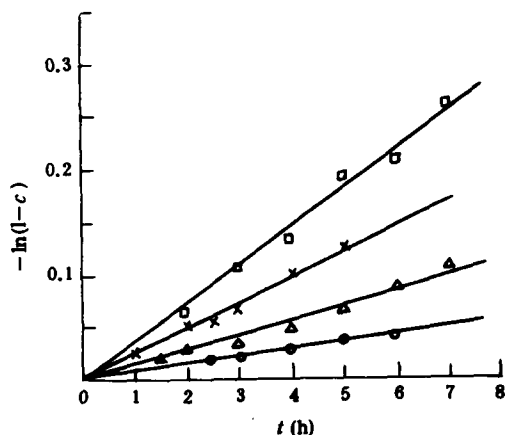


Fig. 4 Reaction time ( $t$ ) VS.  $-\ln(1-c)$  curves for the polymerization of OHP at different catalyst concentrations  $[\text{cat}]$ , mol/l; (□) 2.1, (×) 1.2, (△) 0.7, (○) 0.4; Conditions are the same as Figure 3

$$R_p = k_p[M][cat]$$

根据速率方程及不同催化剂浓度下的聚合初速率,求得本实验条件下平均表观速率常数  $\bar{k}_p = 3.79 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

实验发现在本聚合体系中添加对苯二酚至单体重量的2%,均无阻聚作用.用 ESR 跟踪聚合,也无自由基信号发现.而添加1.75%单重量的水,转化率由60.6%降至48.7%(聚合条件同图1).表明三乙胺催化丙炔醇的聚合属离子聚合范畴<sup>[4]</sup>,可能是具未共用电子对的三乙胺对丙炔醇  $\text{C} \equiv \text{C}$  叁键的亲核进攻,而引发的阴离子聚合.进一步的研究在进行之中.

### 3. 聚合物的表征

制备的聚丙烯炔醇是带有光泽的褐色粘性固体,能成膜,但强度低.产物能溶于吡啶、甲醇,30%溶于丙酮.这些丙酮可溶物是低聚物部分,具有良好的粘结力.聚合物数均分子量为460.分解温度约为300°C.典型的红外光谱2120 $\text{cm}^{-1}$ 处的  $\text{C} \equiv \text{C}$  特征吸收峰消失,而在1610 $\text{cm}^{-1}$ 处出现共轭双键特征吸收,1050 $\text{cm}^{-1}$ 处显示  $\text{CH}_2\text{—OH}$  的特征吸收(图5).上述结果表明用三乙胺催化剂制得的聚丙烯炔醇是带有共轭双键的线性聚合物.

文献报道的丙炔醇聚合得到的大多是环状物,含氧桥聚合物和低分子量齐聚物<sup>[2,5,6]</sup>.也有不溶聚合物的报道,推测有较高分子量<sup>[3]</sup>.分子量高于890的报道很少.本聚合体系产物未发现环状物,聚合是通过  $\text{C} \equiv \text{C}$  叁键进行的,保留了羟基特征基团.可见该催化体系具有良好的选择性.

进一步的 ESR 分析表明,聚丙烯炔醇的 ESR 谱为单线谱,符合 Lorentz 线型.g 因子为 2.0057,未成对电子浓度为  $1.66 \times 10^{15}$  spins/g.电性能测试结果表明,在室温下其本征电阻率在  $10^6\text{—}10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  范围.制备的聚丙烯炔醇显示半导体及顺磁特性.

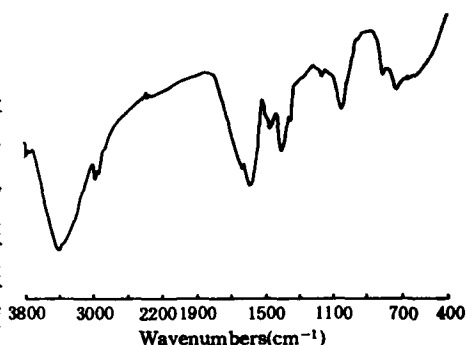


Fig. 5 Infrared spectrum of poly(propargyl alcohol)

### 参 考 文 献

- [1] Lu, Z. H., Chen, T. H., Li, Y. H., Yang, Y. S., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1987**, 56, 690
- [2] Luttinger, L. B., Colthup, E. C., *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3752
- [3] Furlani, A., Russo, M. V., Carusi, P., Licocchia, S., Leoni, E., and Valenti, G., *Gazz. Chim. Ital.*, **1983**, 113, 671
- [4] MacNulty, B. J., *Polymer*, **1966**, 7(6), 275
- [5] Hozumi, K., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60(5), 697
- [6] Voronkov, M. G., Pukhnarevich, V. B., Sushchinskaya, S. P., Annenkova, V. Z., Annenkova, V. M., Andreeva, N. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18(1), 53

## POLYMERIZATION OF PROPARGYL ALCOHOL CATALYZED BY TRIETHYLAMINE

YANG Mujie, LIU Shangzhi, SUN Hongmei

*(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)*

ZHENG Min, ZHANG Laiyou

*(Testing Technical Research Institute of Zhejiang Province, Hangzhou, Post code: 310012)*

### ABSTRACT

The polymerization of propargyl alcohol catalyzed by triethylamine was carried out for the first time. Some features and the kinetic behavior of the polymerization have been investigated. Poly(propargyl alcohol) obtained is a brown sticky-solid with lustre, and shows semi-conductivity and paramagnetism.

**Key words** Propargyl alcohol, Triethylamine catalyst, Poly(propargyl alcohol)