

WOBBr₄催化聚苯乙炔的合成与表征*

李银奎 陈朝辉

(长沙工学院材料科学与应用化学系,长沙,邮政编码:410003)

摘 要

本文研究了苯乙炔在 WOBBr₄ 催化剂作用下的聚合行为,并对催化聚合机理进行了探讨. 所得聚合物是可溶可熔的褐红色固体,其最高分子量为1830(\bar{M}_n). WOBBr₄ 催化剂具有催化利用量少(2/100),聚合反应时间短(10秒钟),产物收率高(80%以上)等特点. 结构分析结果表明,WOBBr₄ 催化聚苯乙炔具有顺-反式微观结构.

关键词 聚苯乙炔、WOBBr₄、聚合物、催化剂

聚炔烃由于其高度共轭的结构特点,理论上可作为结构型导电聚合物,在这一领域中研究较多的是聚乙炔(PA)和聚苯乙炔(pPhA).

苯乙炔的聚合方法一般为热聚合^[1]、光聚合^[2]、电化学聚合^[3]、等离子体聚合和催化聚合. 其中催化聚合简单易行. 文献报道的用于合成聚苯乙炔的聚合催化剂是 Ziegler-Natta 型催化剂和过渡金属盐体系^[1,4,5,6], 尤以 WCl₆ 和 MoCl₅ 最多^[5,6]. 本文继作者在 1987 年用 WOCl₄ 催化剂合成聚苯乙炔后^[7], 以 WOBBr₄ 为催化剂研究了苯乙炔的聚合行为, 讨论了聚合反应机理, 并对所得聚合物进行了表征.

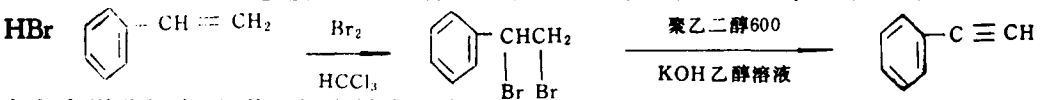
实 验 部 分

1. 试剂

苯乙炔为化学纯试剂,用前经蒸馏. 溴、聚乙二醇600、苯等均为化学纯试剂. 钨粉和甲醇均为分析纯试剂.

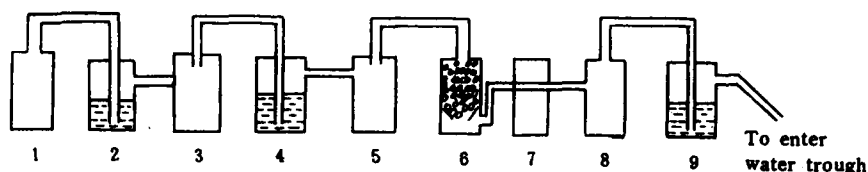
WOBBr₄ 用图1所示装置制备. 装有钨粉和粒状活性炭(体积比1:10)的石英管置入管式高温炉中,通氮气十分钟后,升温并用 N₂ 气鼓入溴蒸汽. 当炉温达 400—450℃ 时反应产物 WOBBr₄ 升华,并在石英管末端沉积下来

苯乙炔是用文献[8]报道方法合成:新蒸苯乙烯经溴化得 α、β-二溴乙苯,然后消除



气相色谱分析表明,苯乙炔含量为百分之百.

* 1991年10月10日收到

Fig. 1 Synthesis system of WOBr_4

1. Nitrogen cylinder; 2. Bromium bottle; 3,5 and 8. Buffer flask; 4. Dehydration bottle by H_2SO_4 ; 6. Dehydration bottle by CaCl_2 ; 7. High temperature tube-shaped electric furnace; 9. Absorption flask of remainder bromium

2. 聚合

称取给定量 WOBr_4 和苯乙炔, 置于 50ml 干燥的圆底烧瓶中, 立即装上回流冷凝管, 并摇匀反应物. 聚合经油浴加热进行, 在加热聚合过程中间歇摇动反应体系. 随着聚合温度的升高, 溶液颜色逐渐加深. 当加热到一定温度时, 聚合反应激烈发生, 10 秒钟后反应逐渐平缓. 在反应温度下保温约 1 小时后, 加入苯溶剂. 将聚合物的苯溶液与催化剂残渣分离后, 向聚合物溶液中逐渐加入甲醇, 分离得到分子量较大的聚合物组分, 剩余溶液蒸干溶剂后, 得到分子量较低的组分. 干燥后的聚合物保存于干燥器中.

3. 测试

(1) WOBr_4 纯度测定 准确称取一定量 WOBr_4 样品放于恒重过的瓷舟之中加少许水并升温使其充分水解, 继续加热使水份和 HBr 完全挥发, 然后在马福炉中 500°C 下恒重半小时, 自然冷却到室温后称重, 依下式求钨的百分含量:

$$W\% = \frac{\text{WO}_3(\text{重}) \times (M_w/M_{\text{WO}_3})}{\text{WOBr}_4(\text{重})} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_w 和 M_{WO_3} 分别是钨和三氧化钨的分子量.

准确称取一定量 WOBr_4 , 立即投入水中, 加热煮沸使其充分水解, 用容量瓶配制成 250ml 水溶液, 移取 25ml, 用 AgNO_3 标准溶液进行电位滴定, 按下式计算溴的百分含量:

$$\text{Br}\% = \frac{NV \times 0.0799 \times 10}{\text{WOBr}_4(\text{重})} \times 100\% \quad (2)$$

式中 N 、 V 分别是所用 AgNO_3 的摩尔浓度和毫升数.

(2) 分子量是由日本 Corona 电器公司 Corona114 分子量测定仪测定. 标准样品——联苯甲酰胺, 溶剂——甲苯.

(3) 红外光谱用日立 270-30 型红外分光光度计记录 (KBr_4 压片法).

(4) 核磁共振谱图是经日本电器公司 FX-90Q 型核磁共振仪绘制. 溶剂 CDCl_3 , 测定温度 25°C .

结 果 讨 论

1. WOBr_4 的组成分析

根据报道^[9], WOBr_4 是一种褐黑色固体, 在空气中会缓慢分解, 遇潮湿空气或水会分解放出 HBr . 本实验用金属钨与溴蒸气在氮气中高温下反应, 得到褐黑色固体产物, 该产物在空气中缓慢分解, 在潮湿空气和水中分解放出 HBr , 初步确定为 WOBr_4 . 元素分析结

果见表1. 由表1看出, 钨和溴含量的分析值符合化学式 WOB_{r4}, 并基本与理论值一致, 而且产物纯度很高, 普通氮气中的微量氧引起了产物含氧.

Tab. 1 Analysis results of WOB_{r4} elements

| Elements | Theoretical contents % | Experimental contents (%) | | Average value (%) | Errors (%) |
|----------|------------------------|---------------------------|-------|-------------------|------------|
| | | 1 | 2 | | |
| W | 35.40 | 35.38 | 35.34 | 35.36 | -0.04 |
| Br | 61.52 | 61.01 | 60.97 | 60.99 | -0.53 |

2. WOB_{r4}用量对聚合的影响

WOB_{r4}作为苯乙炔聚合催化剂, 目前报道较少. 表2列出了不同 WOB_{r4}用量对苯乙炔聚合的影响. 表2结果表明催化剂用量越高, 发生激烈聚合反应的温度越低. 当催化剂用量为0.6/100(WOB_{r4}/PhA 摩尔比)时, 虽然仍能催化 PhA 聚合, 但聚合物颜色出现明显的变化, 此时的聚苯乙炔呈橙红色, 而催化剂用量大于0.6/100时, 产物则为褐红色. 催化剂用量对聚合物产率的影响有较好的规律性, 随着催化剂用量的降低呈现增加趋势. 2/100的产物分级处理结果表明, 先沉淀下来的聚合物组分的熔点和分子量不仅高于后一组分, 而且也高于其它催化剂用量的没分级聚合物熔点和分子量.

Tab. 2 Polymerization results of PhA using WOB_{r4} as catalyst

| WOB _{r4} /PhA (mole ratio) | Reaction temperature (°C) | Product colour | Melting point (°C) | Yields (%) | Molecular weight (M _n) |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------|------------|------------------------------------|
| 6/100 | 105 | Brown-red | 135-145 | 67.00 | 1276 |
| 2/100 | 140 | Brown-red | 185-193 | 53.77 | 1831 |
| | | Brown-red | 110-120 | 31.41 | 980 |
| 1/100 | 158 | Brown-red | 130-140 | 90.69 | 1127 |
| 0.6/100 | 162 | Orange-red | 150-160 | 92.54 | 1601 |

3. 聚合物的表征

聚苯乙炔是长链共轭聚合物, 理论上应有四种微结构, 即顺-顺式, 顺-反式, 反-顺式和反-反式.

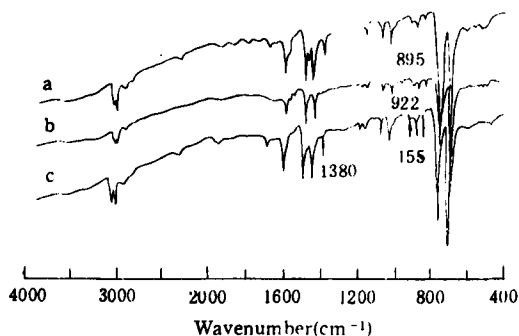


Fig. 2 IR spectra of PPhA (Curve a: M_n=1831; b: M_n=980; c: M_n=1601)

图2示出了 WOB_{r4}催化聚苯乙炔的红外光谱图. 由图2看出在2200cm⁻¹附近 C≡C 吸

Virgil Percec 曾报道过渡金属盐与苯乙炔的反应历程符合易位催化机理^[5]。如果按照易位催化机理处理 WOB_r催化聚合苯乙炔过程,反应中将会生成金属卡宾和钨代环丁烯过渡态,环丁烯过渡态从位阻小的一方旋转开环,应得到反-顺式聚苯乙炔。作者曾用 WOCl₄催化剂得到反-顺式聚苯乙炔,且认为 WOCl₄催化反应历程为易位催化机理^[7]。WOB_r和 WOCl₄催化机理的不同可能是由于 Cl—W 键与 Br—W 键强度不同所致。第三周期的氯原子用3*p*轨道与第六周期的钨原子的 *sd*⁴杂化轨道成键,而第4周期的溴原子则以4*p*轨道与钨原子的 *sd*⁴杂化轨道成键,相比之下,Cl—W 键比 Br—W 键轨道能级差更大,成键较弱,Cl—W 键比 Br—W 键易发生均裂或异裂,因而 WOCl₄易于发生二个 Cl 的迁移,形成金属卡宾引发中心,而 WOB_r只能发生一个 Br 的迁移,形成有机金属化合物,难于形成金属卡宾引发中心,从而导致反应历程不同,得到的聚苯乙炔微观结构也不同。

作者还发现,按易位催化机理还是按络合催化机理进行反应与激烈反应开始时温度有关。当 WOCl₄催化苯乙炔聚合时,激烈反应开始时温度超过100℃时得到反-顺式和顺-反式两种产物,并且温度越高,顺-反式比例越高^[10]说明在较高温度下有一部分有机金属化合物还未来得及排列成为金属卡宾便开始了链增长反应。温度越高,排列为金属卡宾的机会越少。而 WOB_r催化苯乙炔聚合时,激烈聚合开始时的温度都在100℃以上,高温下有机金属化合物来不及排列为金属卡宾,又加上 Br 比 Cl 难以转移,使得反应全部按络合催化机理进行。

参 考 文 献

- [1] Simionescu, C. I., Percec, V., Dumitrescu, Svetlana *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1977, 15(10), 2497
- [2] Masuda, T., Yamamoto, K., Higashimura T., *Polymer*, 1982, 23, 1663
- [3] Simunescu, C. I., Grovu, M.; *Angew Makromol. Chem.*, 1983, 111, 149
- [4] Chiang, A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20(7), 1807
- [5] Virgil, Percec; *Polymer Bulletin*, 1983, 10, 1
- [6] Okano, Y., Masuda T., Higashimura T; *Polymer Journal*, 1982, 6(14), 477
- [7] 李银奎、陈朝辉、童乙青;全国高分子学术论文报告会预印集,武汉,1987, 180
- [8] 张翠英、陈朝辉;聚乙二醇在苯乙炔合成中的应用,国防科技大学,1986, 86—5038
- [9] 沃登, A., 儒夫, J. K. 编著,申泮文译,“无机合成”,科学出版社,1980, 14, 96
- [10] 李银奎、陈朝辉、童乙青;石油化工,1989, 3(18), 154
- [11] 李银奎、童乙青、陈朝辉;国防科技大学学报,1990, 1(12), 103

THE STUDY OF SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF POLYPHENYLACETYLENE USING WBr_4 AS CATALYST

LI Yinkui, CHEN Chaohui

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

ABSTRACT

A new kind of catalyst, WBr_4 , which can be used in the polymerization of phenylacetylene (PhA), has been synthesized. The polyphenylacetylene (PPhA) obtained using WBr_4 as catalyst is soluble and fusible and brown-red and has 1830 (M_n). The structure analysis of PPhA shows that the polymer has cis-transoidal structure and the reaction mechanism is via complex catalysis.

Key words Polyphenylacetylene, WBr_4 , Polymer, Catalyst