

1,4-二乙炔苯与1,4-丁炔二醇 的共聚及表征研究

李银奎

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文以 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,用各种比例的对二乙炔苯(DEB)与1,4-丁炔二醇(BD)合成出共聚物及两种单体的均聚物。共聚物为褐黑色,不溶不熔。单体配比中DEB比例越高,共聚物交联度和比重越大,产率越高,溶胀度越小。单体摩尔比 $\text{DEB}/\text{BD} \geq 1/2$ 时,共聚物最良溶剂为苯,溶度参数(δ_P)为 $9.15 \text{卡}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$,而 $\text{DEB}/\text{BD} = 1/5$ 时,共聚物最良溶剂为无水乙醇, $\delta_P = 12.7 \text{卡}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ 。对均聚物及共聚物做了红外光谱表征并讨论了聚合反应机理。

关键词 共聚物, 1,4-二乙炔苯, 1,4-丁炔二醇, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$

分类号 O631.5

炔类聚合物由于其共轭 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)可用多种催化剂催化聚合,得到长链共轭的聚丁炔二醇(PBD)。用过的催化剂主要有 PdCl_2 [1], ZnCl_2 [2], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ [2]。对二乙炔基苯(DEB)可用催化聚合[3~7],电聚合[8],光聚合[9]等方法,得到共轭 π 体系的聚对二乙炔基苯(PDEB)。但有关DEB/BD的共聚研究,至今尚未见报导。

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,用不同比例的DEB/BD,首次合成出DEB/BD共聚物。测定了交联聚合物的最良溶剂,溶胀度(θ_P),比重(d_4^{25}),及相邻两交联点间的平均分子量(\bar{M}_c)。对所有聚合物做了红外光谱表征。

1 实验部分

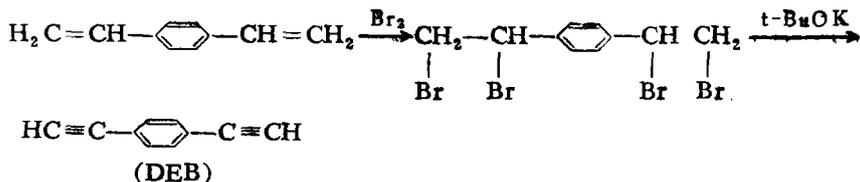
1.1 主要试剂及规格

二乙炔基苯,工业品(含二乙烯基苯40%),按文献[10]方法分离提纯; PdCl_2 ,分析纯试剂;丁炔二醇, Cu_2Cl_2 ,苯等均为化学纯试剂。

1.2 DEB的合成

按文献[11]报导的方法依下式合成DEB:

1990年2月9日收稿



对位DEB与间位DEB用升华法分离。

1.3 (Ph₃P)₂PdCl₂的合成

按文献[12]的方法合成。

1.4 PBD和PDEB的合成

按文献[3]的方法进行本体聚合。用苯溶掉未反应单体，溶剂挥发后聚合物在干燥器中保存。

1.5 共聚物的合成

实验步骤同4，按一定比例加入两种单体和催化剂，进行本体聚合。

1.6 交联聚合物密度(ρ₂)的测定

用比重瓶法测定[13]。

1.7 交联聚合物溶度参数δ_P的测定

按文献[13]的方法测定。

本实验选用表1中溶剂来测定聚合物的溶胀度。

表1 某些溶剂的溶度参数[14]

名称	V (ml·mol ⁻¹)	δ _s (ca ^{10.5} ·cm ^{-1.5})	名称	V (ml·mol ⁻¹)	δ _s (ca ^{10.5} ·cm ^{-1.5})
无水乙醚	105	7.4	正丁醇	91	11.4
四氯化碳	97	8.6	异丁醇	91	11.7
甲苯	107	8.9	二甲基甲酰胺	77	12.1
苯	89	9.15	乙醇	57.6	12.7
氯苯	107	9.5	甲酸	37.9	13.5
四氢呋喃	81	9.9	甲醇	41	14.5
1,1,2,2-四氯乙烷	101	10.4	乙二醇	56	15.7
苯胺	91	10.8			

1.8 交联聚合物与溶剂相互作用参数——Huggins参数χ的测定

由7中求得交联聚合物的溶度参数δ_P后，根据文献[15]求得该聚合物与各种溶剂的相互作用参数χ。

1.9 M₀的测定

交联聚合物相邻两交联点间平均分子量M₀。按文献[13]的方法测定。

1.10 红外光谱表征

红外光谱用日立270-30型红外光谱仪绘制；KBr压片法。

2 结果与讨论

2.1 DEB/BD共聚物的合成

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂,合成出DEB/BD共聚物,结果列于表2中,同时列出两种单体的均聚结果。由表2看出,DEB的均聚温度很高,但一旦加入BD,共聚温度大幅度下降,聚合物颜色都较深,但以PBD为最深。共聚时BD单体比例越高,产物颜色越深,产率越低,溶胀度越大比重越小,相邻两交联点间平均分子量越高,表现出极好的规律性。

表 2 DEB/BD共聚结果*

DEB/BD (摩尔比)	聚合温度** (°C)	产物外观	产率(%)	θ_P	d_4^{25}	\bar{M}_c	溶解及熔化性能
纯DEB	238	深咖啡色	94.5	1.351	1.097	210	所有聚合物都
2/1	115	深咖啡色	82.8	1.621	0.9861	298	是固体,在苯,
1/1	122	深咖啡色	79.2	1.798	0.8911	355	CHCl_3 , THF,
1/2	95	黑色	56.3	2.361	0.8554	647	甲醇、乙醇等中
1/5***	104	黑色	53.9	2.528	0.7988	732	不溶;在350°C
纯BD	110	黑色发亮固体	89.4	/	/	/	时不溶化。

* 催化剂 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 用量: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /单体 = 1/1000 (摩尔比);

** 指剧烈聚合反应刚开始时的温度;

*** 最良溶剂是无水乙醇,数据均在无水乙醇中测定;其余交联聚合物最良溶剂为苯,数据均在苯中测定。

2.2 交联聚合物最良溶剂的选择及 \bar{M}_c 的测定

选用溶度参数不同的一组溶剂对交联聚合物中有代表性的组分测其溶胀度,结果如图1所示。发现单体摩尔比在1/2以上时,其最良溶剂是苯,1/5时最良溶剂是无水乙醇。因此本实验中单体摩尔比在1/2以上时交联聚合物的溶度参数(δ_P)应等于苯的溶度参数($\delta_{\text{苯}} = 9.15\text{cal}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$),而1/5时的溶度参数(δ_P)应等于无水乙醇的溶度参数($\delta_{\text{乙醇}} = 12.7\text{cal}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$)。

因此,根据文[15],如果分别选用它们的最良溶剂测其溶胀度时,相应的Huggins参数 χ 都是0.34,根据文[13]测得比重后即可求得交联聚合物两相邻交联点间的平均分子量 \bar{M}_c 。

2.3 聚合物的红外表征

PDEB的主要结构可能为:

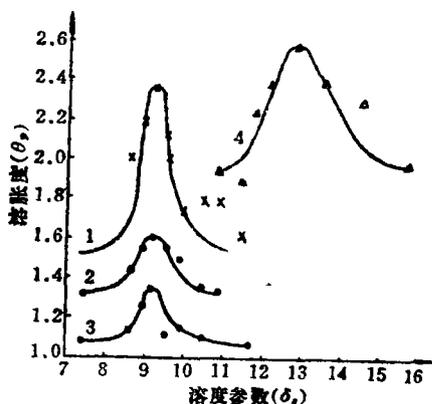
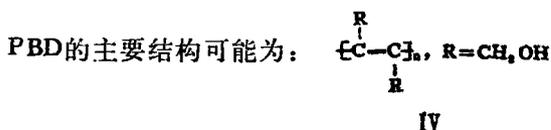
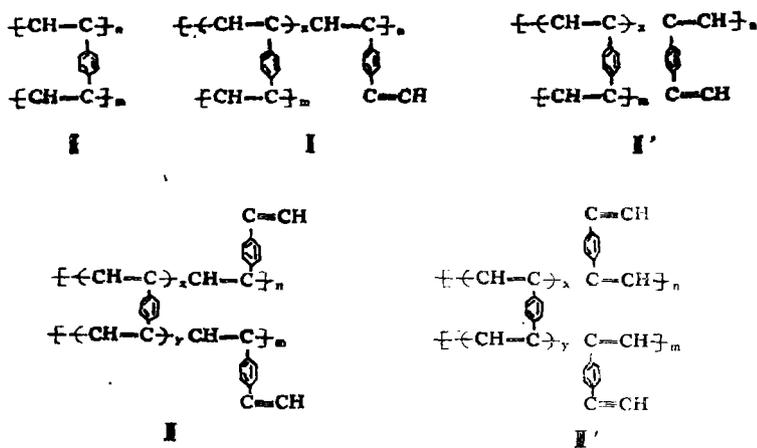


图 1 交联聚合物在不同 δ_S 的溶剂中的 θ_P 曲线
(曲线1,2,4的单体摩尔比分别为1/2,2/1,1/5,曲线3为PDEB)



DEB/BD共聚物的主要结构可能为:

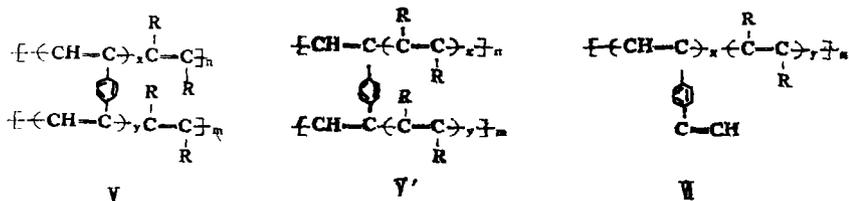


图2是PDEB, PBD和PDEB/BD共聚物的红外光谱图。由图2看出:

(1) PDEB的红外光谱图(谱线a)在 3300cm^{-1} 处的吸收对应于炔基末端C—H键的伸缩振动, 2200cm^{-1} 处的吸收对应于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动, 这都说明DEB上两个三键的聚合不甚完全, PDEB的结构不可能是结构I, 而只可能是结构I(I')或II(II'), 830cm^{-1} , 1530cm^{-1} , 1650cm^{-1} , 1725cm^{-1} 和 3025cm^{-1} 处的吸收说明PDEB中苯环的存在, 其中 830cm^{-1} 处的吸收指出苯环是1,4-二取代。

(2) PBD样品的红外光谱图(谱线f)在 1370cm^{-1} 和 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处的吸收说明聚合物中含有O—H键, 其中 1370cm^{-1} 处对应于O—H键的面内弯曲振动,

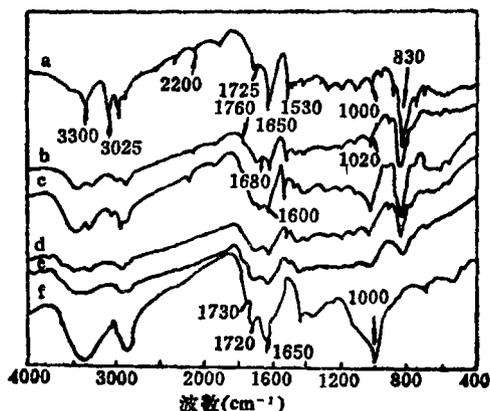


图2 PDEB, PBD及DEB/BD共聚物的红外光谱图
样品: a是PDEB, b, c, d和e是DEB/BD共聚物, 单体摩尔比依次为: 2/1, 1/1, 1/2和1/5, f是PBD

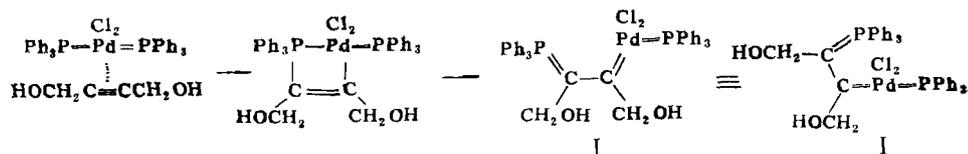
3300~3500 cm^{-1} 中, 最强处在 3400 cm^{-1} , 对应于 O—H 键伸缩振动吸收。O—H 键的伸缩振动本应在 3640 cm^{-1} 处, 这里吸收峰在低频区的迁移说明这种多羟基聚合物分子间是多分子氢键缔合, 其结果使分子间结合力增加, 聚合物变得不溶不熔。此外, 1650 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处的吸收说明 PBD 中含有双键, 1000 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 2895 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 处的吸收证实了在 PBD 中 CH_2 的存在。因此, PBD 的结构应为结构 IV。

(3) 谱线 b, c 在 2200 cm^{-1} 和 3300 cm^{-1} 处有明显吸收, 谱线 d, e 在 3300 cm^{-1} 处有极微小吸收, 说明这种共聚物在交联剂用量较高时 (例如 DEB/BD 摩尔比为 2/1 时) 主要结构为 VI, 但不能否定结构 V (或 V') 的存在, 因为 2200 cm^{-1} 和 3300 cm^{-1} 处的吸收并不强, 且聚合过程进行得非常之快, 结构 VI 不可能独立地存在, 只能存在于结构 V 或 V' 中。交联剂用量较少时 (例如 DEB/BD 摩尔比为 1/5 时) 主要结构为 V (或 V'), 但不能否定结构 VI 的存在, 因为 3300 cm^{-1} 处有微小吸收, 同样由于聚合过程非常之快, 在结构 V 或 V' 中仍存在有结构 VI, 只是活性炔基分布很少。总之, 在这种共聚物中, 结构 V 或 V' 与结构 VI 成为一体, 未反应的活性炔基将随机出现, DEB 用量较高时, 活性炔基分布较多, DEB 用量较低时活性炔基分布较少。

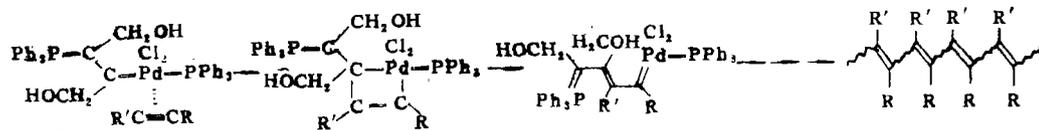
(4) PDEB 在 1000 cm^{-1} 处有明显吸收, PBD 在 1000 cm^{-1} 处有强的吸收, 但在共聚物中, 该峰位移至 1020 cm^{-1} 。PDEB 在 1650 cm^{-1} 和 1725 cm^{-1} 处的吸收, PBD 在 1650 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 处的吸收, 在共聚物中也相应地 位移于 1600 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} 和 1760 cm^{-1} (谱线 b, c, d 和 e 中)。这些吸收峰的位移, 说明这两种单体确实发生了共聚反应, 而不是两种单体均聚物的共混物。由产率 (表 2) 也可以看出随着 BD 量的增加, 产率逐渐下降, 如果只是两种单体均聚物的共混物, 则会有两种单体均聚物产率的平均值。然而, 如果只是均聚, 则聚合温度发生于 BD 的均聚温度附近 (110 $^{\circ}\text{C}$), 在此温度下只有 BD 的均聚, DEB 未达到均聚温度 (238 $^{\circ}\text{C}$) 而未均聚, 用苯可将 DEB 单体溶出, 聚合产率只有 PBD 的, 但由表 2 产率看出, 实际情况显然不是这样, 体系无疑发生了共聚反应。

2.4 聚合反应机理

BD 可在较低温度下聚合, 而 DEB 聚合温度则高得多, 而共聚温度虽有起伏, 但都在 BD 的聚合温度 (110 $^{\circ}\text{C}$) 附近, 说明 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 对 BD 的聚合有更高的催化活性, 在共聚反应开始时 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 首先与 BD 络合, 完成链引发:



形成的活性中间体 I 有很高的活性, 可立即引发其它炔类单体聚合, 得到共轭聚合物:



当加上的单体是BD时, $R'-R-CH_2OH$; 当加上的单体是DEB时, $R'=H$, $R-\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---}C\equiv CH$. 该炔基还可以再共聚。

所以共聚温度基本相同于BD的聚合温度。

参 考 文 献

- [1] Akopyan L A, Tsaturyan I S, Gevorkyan S B, Matsoyan S G. *Arm. Khim. Zh.*, 1982, 35 (9): 601
- [2] Lu Zhonghe, Chen Jinghong, Li Yaohuan, Yang Yingsong. *Polym. Mater. Ser. Eng.* 1987, 56: 6904
- [3] Cessna Lawrence C. U.S. 3 926 897
- [4] Chalk A J, Gilbert A R. U.S. 4 108 942
- [5] Misin V M, Cherkashin M I. *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1981, 23 (2): 130
- [6] Asahi Chemical Industry Co. Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp80 86, 108 (85 86, 106)*
- [7] Sergeev V A, Korshak V V, Shitikov V K, Vdovina L I. *Dokl. Vses. Konf. Khim. Atsetilena*, 1972, 3(4):122
- [8] Grovu-Ivaroniu, Maria, Bulacovschi, Victor, Simionescu, Cristofor I. *Makromol. Chem.*, 1985, 186(11):2247
- [9] Gordon D A, Mikhailov A I. *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1975, 17(8):1883
- [10] Gendrikov E P, Enal'ev V D, Samoilenko G V. *Fr.* 1 496 773.
- [11] Bilow n, Landis A L, Austin W B. *SAMPE Journal*, May/June, 1982, 19
- [12] Winzer Achim, Born Erwin. *Ger (East)* 70 091
- [13] 复旦大学化学系高分子教研室编. 高分子实验技术. 上海: 复旦大学出版社, 1983, 60
- [14] 何曼君等编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1983, 88
- [15] Bristow G M, Watson W F. *Trans. Faraday Soc.* 1958, 54:1731

The Synthesis and Characterization of Copolymers of 1,4-diethynylbenzene and 1,4-butyne-1,3-diol

Li Yinkui

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

In this paper, the copolymers of 1,4-diethynylbenzene and 1,4-butyne-1,3-diol with various kinds of ratio and their homopolymers are synthesized using $(Ph_3P)_2PdCl_2$ as catalyst. The copolymers are of black-brown color, insoluble in benzene, $CHCl_3$, THF and ethyl alcohol and infusible until $350^\circ C$. The higher the ratio of DEB in copolymerization,

the larger the density (d_1^{25}) of copolymers, the higher the yield of copolymers and the less the swellability (θ_p) and average molecular weights between crosslinks (\bar{M}_c). When DEB/BD $\geq 1/2$ (mole ratio of monomers), the best solvent of copolymers is benzene and the solubility parameter (δ_p) is $9.15 \text{ cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$, when DEB/BD = $1/5$, the best solvent of copolymer is ethyl alcohol and δ_p is $12.7 \text{ cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$. IR spectra of homopolymers and copolymers are drawn and studied and reaction mechanism of copolymerization is suggested.

Key words copolymer 1,4-diethynylbenzene, 1,4-butyndiol, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$

湖南省高等学校学报研究会第三次代表大会在长沙召开

1990年10月26日, 湖南高校学报研究会第三次代表大会在长沙交通学院召开。省教委、科委、出版局、版协、高教学会及湖南师范大学, 长沙交通学院等单位领导应邀出席了会议并致词, 出席会议的代表共60名, 会议回顾总结了上届理事会的工作, 讨论修改了研究会章程并经过充分酝酿、民主协商, 投票选举出第三届理事会。湖南师范大学校长张楚廷教授任理事长, 常务副理事长卜庆华教授, 副理事长皮光中副教授、刘子娟副教授、文辉璧副教授、秘书长龚维忠、靳绍彤副教授, 副秘书长严衡山、谭兴贵, 常务理事文大可、史大浩、林植峰、张志邦、潘生、薛绍莲。理事单位有中南工业大学、湖南大学、国防科技大学、湖南医科大学、湘潭大学、吉首大学、省委党校、湖南财经学院、长沙铁道学院、长沙交通学院、湖南农学院、湖南中医学院、中南林学院、湘潭师范学院、长沙水电师范学院、省教育学院、益阳师专、衡阳师专、湖南轻专、湖南税专、湖南师范大学等21所高校。办公地点设在湖南师范大学学报编辑部。

新理事会成立后, 研究布置了1991年研究会的各项工作。会议自始至终充满民主、和谐、团结、奋进的气氛。大会于10月27日下午胜利闭幕。