

苯乙炔与二苯丁二炔的共聚 及共聚物的表征

李银奎 罗淑芳

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文以 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化剂,合成出聚二苯丁二炔和二苯丁二炔与苯乙炔共聚物。均聚物及共聚物产率都在90%以上,均聚物分子量为900,二苯丁二炔与苯乙炔最佳摩尔比为1/2(数均分子量为1205)。结构分析表明,均聚物及共聚物均具有反-反式结构。

关键词 共聚物,苯乙炔,二苯丁二炔

分类号 O631.5

聚炔烃由于其长链共轭体系的结构特点,理论上可作为结构型导电聚合物。聚芳炔烃由于分子中含碳比例较高,国外将其共聚物制成预聚体进而制成耐高温材料,或直接制成耐高温烧蚀材料,有些已经投入实际使用^[1]。由于这两方面的用途,近年来国外在长链共轭炔烃的合成及性能研究方面的报导与日俱增;国内则是刚刚起步,研究较多的是聚乙炔、聚苯乙炔及二乙炔基芳烃的共聚等,但有关苯乙炔和二苯丁二炔的共聚至今未见文献报导。

本文用二氯二(三苯膦)络钯(Ⅱ) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ 作为催化剂,研究了不同比例的苯乙炔与二苯丁二炔的共聚、二苯丁二炔的催化均聚和热均聚,并对共聚和均聚物进行了表征。

1 实验部分

(1) 主要试剂:

苯,苯乙烯, Ph_3P 均为化学纯; PdCl_2 ,四氢呋喃等为分析纯。苯乙烯和四氢呋喃在使用前需重新蒸馏。

(2) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 按文献[2]方法合成。

(3) 苯乙炔和二苯丁二炔均按文献[3][4]方法合成。

(4) 苯乙炔与二苯丁二炔的共聚:

准确称取一定量 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 和二苯丁二炔,用移液管吸取一定量苯乙炔,反应体系用油浴加热到一定温度,溶液颜色逐渐加深,由绿到黄到红,大约20分钟后全部变为黑褐色。继续升温至120℃并保持4小时。冷却至室温后加入苯溶剂,24小时后聚合物

全溶，倾出聚合物溶液，滴加甲醇，分子量较大的聚合物将先沉淀下来，倾出上层溶液，继续分级，根据沉降的次序得到不同分子量级分。

(5) 二苯丁二炔的催化均聚：

基本步骤同于上述共聚反应。80℃开始熔化，90℃开始反应，产物未经分级处理，得咖啡色固体。

(6) 二苯丁二炔的热均聚：

称取一定量二苯丁二炔，油浴加热，90℃开始熔化，110℃开始反应，在120℃保温4小时后，得淡黄色热均聚二苯丁二炔。

(7) 聚合物的表征：

(a) 分子量测定是在抚顺市仪器仪表厂生产的QX-08型气相渗透仪(VPO)和美国WATERS公司生产的高效凝胶渗透仪(HPGPC)上完成。溶剂为四氢呋喃，VPO在35℃下恒温，HPGPC色谱柱为ULTRA STYRAGEL柱，检测器为R401示差折光检测器。

用HPGPC先求出所有聚合物的淋出体积，再有选择性地选取样品，在VPO上求出数均分子量(\bar{M}_n)。以淋出体积为横坐标，以 \bar{M}_n 为纵坐标作图，求得所有聚合物的 \bar{M}_n 。

(b) 红外光谱是用KBr压片法在日立270-30型红外分光光度计上绘制。

(c) $^1\text{H-NMR}$ 谱是在FX-90Q型核磁共振仪上绘制。溶剂： CDCl_3 ；内标：四甲基硅烷(TMS)。

2 结果及讨论

2.1 苯乙炔与二苯丁二炔的共聚

本文用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂，首次使苯乙炔和二苯丁二炔共聚获得成功，共聚结果列于表1。由表1可以看出，随着单体配比中二苯丁二炔用量的增加和反应温度的升

表1 苯乙炔与二苯丁二炔共聚结果*

单体配比**	聚合温度(℃)	组分编号	产物外观	产率(%)	总产率(%)	\bar{M}_n	熔程(℃)
1/20	28	1	咖啡色	60.81	93.00	690	96~108
		2	咖啡色	32.19		585	58~71
1/10	30	1	咖啡色	79.51	92.30	690	95~106
		2	咖啡色	12.79		635	68~82
1/5	38	1	咖啡色	80.24	93.08	847	99~113
		2	咖啡色	12.84		—	91~113
1/2	40	1	咖啡色	66.95	94.80	1205	140~147
		2	咖啡色	27.85		—	106~121
1/1	55	1	咖啡色	70.28	90.12	1155	124~137
		2	红褐色	19.84		950	113~128
纯二苯丁二炔	90	1	咖啡色	90.00	90.00	900	108~119

* 催化剂用量： $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /苯乙炔=1/100(摩尔比)，纯二苯丁二炔均聚时， $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /二苯丁二炔=1/100(摩尔比)；

** 单体配比指：二苯丁二炔/苯乙炔(摩尔比)。

高，高分子量级分有所增加，总产率都在90%以上，但均以分子量较大的第一级分为主要成分。同时，分子量高时熔程也高。当二苯丁二炔与苯乙炔单体配比为1/2(摩尔比)时，可得最高分子量的共聚物($M_n=1205$)。

因此，当 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /苯乙炔=1/100(摩尔比)时，苯乙炔与二苯丁二炔共聚的最佳条件是：本体聚合；单体配比：二苯丁二炔/苯乙炔=1/2(摩尔比)；聚合温度：40℃反应半小时，缓慢升温至120℃，在120℃下保温4小时。

2.2 二苯丁二炔的均聚

M.G.Chauser等人报导二苯丁二炔可在90℃本体热均聚^[5]。作者重复了这一实验，发现在90℃时，二苯丁二炔刚好溶解完毕(熔点88℃)，在90℃下继续保温，未看到反应，升温到110℃时，才有明显的聚合反应发生。本文也用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化二苯丁二炔聚合，得到均聚物。两种聚合结果列于表2。

表2 二苯丁二炔均聚结果

聚合方式	聚合温度(℃)	产物外观	产率(%)	分子量	熔程(℃)
催化均聚*	90	咖啡色	90.00	900	108—119
热均聚	110	淡黄色	83.20	740	92—102

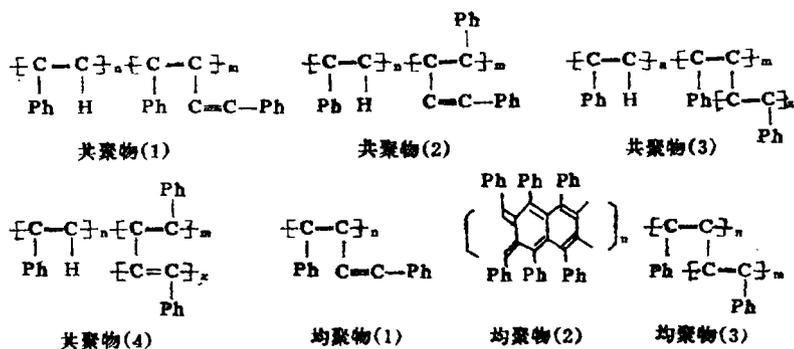
* 催化剂用量： $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /二苯丁二炔=1/100(摩尔比)

由表2看出，催化均聚温度低于热均聚温度，而产率和分子量高于热均聚产物。此外，不管催化均聚还是热均聚，在加热过程中二苯丁二炔都有不同程度的升华，特别是热均聚，升华现象更为严重，120℃保温4小时后，瓶壁上有一层白色二苯丁二炔结晶析出。本文用苯为溶剂，作了二苯丁二炔的溶液热聚合，发现溶液热聚合的升华现象比本体热聚合更严重。

因此，对二苯丁二炔的均聚来说，催化均聚优于热均聚。二苯丁二炔均聚的最佳条件是：本体聚合；催化剂用量： $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ /二苯丁二炔=1/100(摩尔比)；聚合温度：90℃时反应半小时，120℃下保温4小时。

2.3 聚合物的表征

苯乙炔与二苯丁二炔共聚物及聚二苯丁二炔的结构主要有以下几种：



每种结构有顺式和反式两种构型（均聚物(2)除外），每种构型又有两种构象，则微结构有四种形式，即顺一反式、顺一顺式、反一反式和反一顺式。它们可通过红外光谱和 ^1H 核磁共振谱加以表征。

(1) 聚合物的红外表征

图 1 是本文制得的苯乙炔与二苯丁二炔共聚物及聚二苯丁二炔的红外光谱图。由图 1 可以看出，谱线 a, b 和 c 在 2150cm^{-1} 处有一小的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动吸收；相比之下，谱线 b 在 2150cm^{-1} 处的吸收较强，说明在热均聚产物中结构为均聚物(1)的形式比例较多，这种形式可以是单独分子，也可以存在于均聚物(3)的共轭链中。在苯乙炔与二苯丁二炔

摩尔比为 1/1 时的共聚物中，结构为共聚物(1)和(2)的形式仍然存在，同样，这种含有残余炔基的形式可以是单独分子，也可以存在于共聚物(3)和(4)的分子链中，其它单体摩尔比的共聚物中则不存在残余炔基吸收，说明这些共聚物以结构为共聚物(3)和(4)的形式存在。

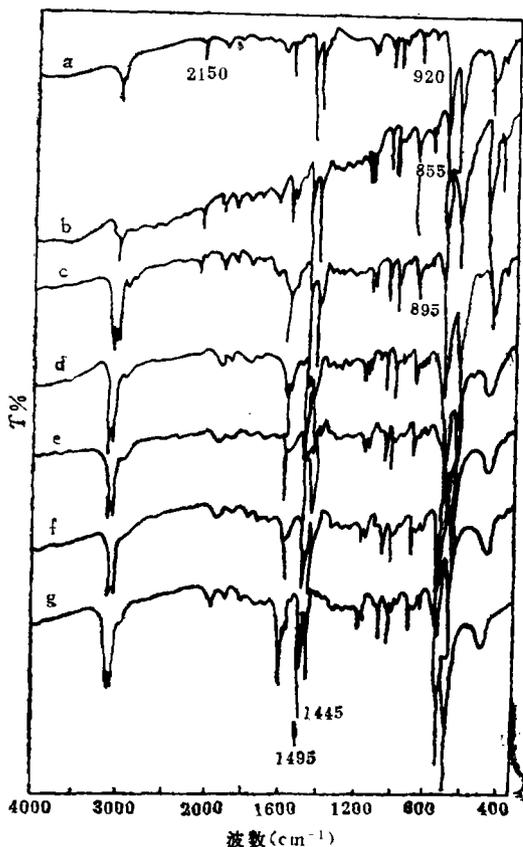


图 1 均聚物及共聚物的红外光谱图

谱线 a: 二苯丁二炔催化均聚物；谱线 b: 二苯丁二炔热均聚物；谱线 c, d, e, f 和 g 为二苯丁二炔/苯乙炔共聚物，其中：谱线 c 的单体配比为 1/1, 分子量 1155；谱线 d 的单体配比为 1/2, 分子量 1205；谱线 e 的单体配比为 1/5, 分子量 847；谱线 f 的单体配比为 1/10, 分子量 690；谱线 g 的单体配比为 1/20, 分子量 690

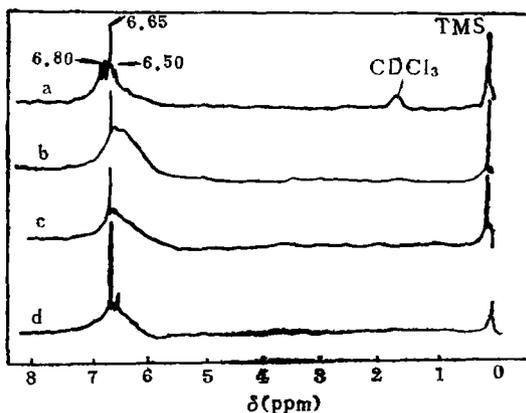


图 2 聚合物的 ^1H -NMR 谱图

谱线 a: 二苯丁二炔催化均聚物；谱线 b: 单体配比为 1/2, 分子量 1205；谱线 c: 单体配比为 1/5, 分子量 847；谱线 d: 单体配比为 1/20, 分子量 690

其次，共聚物和均聚物的红外谱图共同特征是： 1495cm^{-1} 与 1445cm^{-1} 的峰高比大于 1；在 920cm^{-1} ， 895cm^{-1} ，和 855cm^{-1} 三个吸收峰中 920cm^{-1} 吸收最强。参照 C.I.

Simionescu等人的报导^[6], 该共聚物具有反式结构特征(构型)。

(2) 聚合物的¹H-NMR表征

图2是均聚及共聚物的¹H-NMR谱图。由图2看出, 三种不同配比的共聚物在 $\delta=6.65\text{ppm}$ 处有一强的吸收, 在 $\delta=6.50\text{ppm}$ 处有一小的吸收峰。参照C.I. Simionescu等人的报导^[6], 这种共聚物具有反一反式结构特征。对聚二苯丁二炔来说, 除了 $\delta=6.65\text{ppm}$ 和 $\delta=6.50\text{ppm}$ 的吸收(对应于反一反式结构)外, 在 $\delta=6.80\text{ppm}$ 处的较强吸收, 其属性尚不清楚。但是, 由于共聚物的¹H-NMR谱图(谱线b、c、d)上没有 6.80ppm 的吸收, 说明共聚反应确实发生了。因为在体系中如果只发生两种单体的均聚反应, 其混合物的谱图在 6.80ppm 处应有吸收峰出现。

综上所述, 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化剂得到的聚二苯丁二炔和苯乙炔与二苯丁二炔共聚物, 其微结构可通过红外光谱和¹H-NMR谱进行表征。结果表明, 苯乙炔与二苯丁二炔共聚物及聚二苯丁二炔具有反一反式结构。当单体配比中二苯丁二炔用量较大时, 例如, 聚二苯丁二炔和苯乙炔与二苯丁二炔配比为1/1时, 聚合物中仍有残余炔基存在。

2.4 聚合反应机理

由微结构分析可知, 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的聚二苯丁二炔和苯乙炔与二苯丁二炔共聚物具有反一反式结构。因此, 本文认为该聚合反应可能遵循T.J. Katz提出的易位催化机理^[7]。

3 结论

1. 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂, 可顺利使二苯丁二炔均聚和使二苯丁二炔与苯乙炔共聚。均聚和共聚产率都在90%以上, 均聚产物分子量为900, 共聚最佳配比是二苯丁二炔与苯乙炔摩尔比为1/2, 可得分子量为1205的共聚物。

2. 结构分析表明, 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的聚二苯丁二炔和苯乙炔与二苯丁二炔共聚物为反一反式共轭聚合物。

3. 二苯丁二炔的催化均聚(用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 为催化剂)优于热均聚。

参 考 文 献

- [1] Hercules Inc. Brit. 1 435 305, 1976
- [2] Ger. (East) Patent, 70 091, 1969
- [3] 李银奎, 陈朝辉, 童乙青. 石油化工, 1989, 18(3):154
- [4] Eglington G and Galbraith A R. J. Chem. Soc, 1959, 889
- [5] Davydov G N, et al. Elektrokhimiya 1965, 1(7): 876 Chauser M G, et al. Khim. Atsetilena, Tr. Vses. Konf, 1968, 3rd, 320
- [6] Simionescu C I, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1977, 15(10): 2497
- [7] Katz T J and Lee S J. J. Am. Chem. Soc, 1980, 102: 422

Synthesis and Characterization of Copolymer of Phenylacetylene and Diphenylbutadiyne

Li Yinkui Luo Shufang

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

In this paper, polydiphenylbutadiyne (1) and phenylacetylene-diphenylbutadiyne copolymer (2) are synthesised using $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ as catalyst. In the copolymerization, the best mole ratio of two monomers diphenylbutadiyne and phenylacetylene is 1/2. The catalytic homopolymerization of diphenylbutadiyne is superior to that of the thermal homopolymerization. According to infrared and $^1\text{H-NMR}$ spectra, the structure of polymer (1) and copolymer (2) may all be trans-transoidal configuration.

Key words copolymer, phenylacetylene, diphenylbutadiyne

国防科技大学出版社图书

- | | |
|---------------------|------------|
| 1. 太空军事化——美国星球大战计划 | 定价： 6.90元 |
| 2. 数字集成电路应用与实验 | 定价： 1.85元 |
| 3. 大型航天器飞行动力学 | 定价： 3.60元 |
| 4. 机器人技术导论 | 定价： 4.45元 |
| 5. 数字通信原理 | 定价： 5.75元 |
| 6. 非电量电测技术 | 定价： 3.70元 |
| 7. VSE/SP操作系统应用开发指南 | 定价： 13.90元 |
| 8. 数字控制系统原理——分析与设计 | 定价： 4.45元 |
| 9. 特征值特征向量库程序 | 定价： 3.80元 |
| 10. 国内外汽车电路图集（一） | 定价： 14.50元 |

邮购办法：

1. 个人邮购或集体订购，按书款总额收15%的邮挂包扎费。
2. 通过邮局寄到出版社发行科。汇单的附言栏上注明所购书名和册数。