

苯乙炔配位聚合及光热性能研究 ——推荐一个绿色高分子化学综合实验

洪周怡, 章金金, 李瑶君, 何田, 尹守春*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 浙江省化学实验教学示范中心, 杭州 311121

摘要: 介绍一个绿色高分子化学综合实验。在水相中, 苯乙炔通过有机铑配合物催化聚合得到聚苯乙炔, 利用红外光谱仪、核磁共振仪、紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪和热重分析仪对其结构和光热性能进行研究。本实验难度适中, 可以通过溶剂为可变因素展开分析讨论, 引导学生主动思考。实验内容涵盖高分子化学、应用波谱学和聚合物仪器分析与表征等知识点。本实验的实施不仅可提升学生的综合运用专业知识能力, 还可培养学生系统的科研思维和环保意识。

关键词: 高分子综合实验; 聚苯乙炔; 铑催化; 绿色化学

中图分类号: G64; O6

Coordination Polymerization of Phenylacetylene and Its Photothermal Properties: A Comprehensive Experiment of Green Polymer Chemistry

Zhouyi Hong, Jinjin Zhang, Yaojun Li, Tian He, Shouchun Yin *

Provincial Chemical Experimental Teaching Demonstrating Center, College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

Abstract: This study introduced a comprehensive experiment of green polymer chemistry. Phenylacetylene was polymerized by using organic rhodium complex as the catalyst in the aqueous solution. The molecular structure and photothermal properties of phenylacetylene (PPA) were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis), fluorescence spectrometer and thermogravimetric analyzer. Furthermore, this designed experiment is easy to operate and can use the solvent as a variable factor to inspire students to think actively. The experimental content covers the knowledge points of polymer chemistry, applied spectroscopy and polymer instrumental analysis and characterization. The implementation of this experiment can not only improve the students' comprehensive ability to use professional knowledge, but also cultivate the students' systematic scientific research thinking and environmental protection awareness.

Key Words: Polymer comprehensive experiment; Polyphenylacetylene; Rhodium-catalyzed; Green chemistry

1953年, 德国化学家Karl Ziegler以 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Ziegler催化剂)为引发剂, 在低温低压下成功合成了聚乙烯, 开辟了配位化学的新研究领域。1954年, 意大利化学家Giulio Natta利用 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

收稿: 2021-01-06; 录用: 2021-03-29; 网络发表: 2021-04-08

*通讯作者, Email: yinjc@hznu.edu.cn

基金资助: 国家大学生创新创业训练计划(202010346031); 基础拔尖人才培养体系研究(KT2020016); 第一批浙江省课程思政教学研究项目; 杭州师范大学高分子化学——线上线下混合式一流本科课程建设项目

(Natta催化剂)为引发剂在同样条件下合成了聚丙烯,并且首次提出了有规立构高分子概念,这就是众所周知的“Ziegler-Natta催化剂”。此类催化剂的发明,促进了聚烯烃工业(塑料行业)的蓬勃发展,因此两人于1963年共同获得诺贝尔化学奖。配位聚合作为合成聚合物的重要反应之一,单体的多重键在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化,然后单体分子相继插入过渡金属-碳键中进行链增长^[1]。利用过渡金属催化剂进行的配位聚合反应可以控制聚合产物的立体选择性、局部有序性和立体异构性等,由此得到的聚乙炔具有单双键交替的共轭构型。在Hideki Shirakawa、Alan J. Heeger和Alan G. MacDiarmid等科学家的致力合作研究下,发现掺入碘后,聚乙炔呈现出良好的导电性,由此开创了导电高分子的重要研究领域,这三位科学家也于2000年共同获得了诺贝尔化学奖。此后以聚乙炔为代表的共轭聚合物研究受到广泛关注^[2,3],在光伏电池^[4]、非线性光学材料^[5]、电致发光材料^[6]等领域都具有很好的应用前景。随着科学家们的进一步研究发现,引入取代基可以增强聚乙炔的加工性以及磁性、电致发光等特性能^[7,8]。作为共轭聚合物,聚苯乙炔(PPA)的结构简单,且具有优异的光电性能,是研究广泛的高分子材料之一。1997年,唐本忠教授等^[9]以有机铑配合物作为催化剂,在水相中成功制备了高分子量PPA。

作为最年轻的化学二级学科,高分子化学与“四大化学”——无机化学、有机化学、分析化学、物理化学的成熟实验教学体系相比,实验内容略显单薄,基本以传统的自由基聚合为主^[10-13],耗时较长,学生反映枯燥,教学效果不甚人意。作为新兴学科,高分子正处“高速通道”发展中,其合成和表征技术也已经成为相关研究领域的常用技术,但我们的实验教学内容没有及时和前沿科学发展结合,欠缺实用性、创新性和全面性^[14-16]。为此,我们设计了典型的共轭高分子实验^[17]——聚苯乙炔的合成及光热性能研究,不仅将配位聚合引入高分子化学,丰富了实验教学内容,而且给学生提供了大型仪器自主测试的机会。尤其是凝胶渗透色谱(GPC)这一高分子领域的常规技术,学生在课堂上学习了理论知识,却没有实际操作,从而导致进入研究生阶段或者从事相关研究工作时,未能及时进入状态,需要一个“温故知新”和上机培训的过程。

2005年8月,习近平总书记在浙江湖州安吉考察时,提出“绿水青山就是金山银山”的科学论断,坚持人与自然和谐共生,推进生态文明建设。绿色化学就是指对环境没有破坏、没有公害的清洁化学,希望能最大限度地减少甚至避免使用会对人体健康造成威胁以及给生态环境带来破坏的试剂、溶剂、催化剂,实现“从源头上根除污染”^[18]。20世纪90年代,绿色化学作为一门新兴学科被提出并快速发展,内容涉及到了有机合成、催化、生物化学、分析化学等科学。倡导绿色化学,减少或消除危险物质的使用和产生,这对于社会可持续发展至关重要。为此,本综合实验将配位聚合和绿色化学有机结合起来,采用水为溶剂进行配位聚合制备性能优良的聚苯乙炔共轭高分子。因此,本实验结合了前沿性、综合性和环保性等特点,建议在高分子和材料等相关专业的高年级开展。

1 实验目的

- (1) 掌握配位聚合的反应机理。
- (2) 巩固聚合物分离和纯化方法。
- (3) 进一步熟悉凝胶渗透色谱的工作原理,掌握仪器的操作方法。
- (4) 提高大型仪器的谱图解析和数据分析能力。

2 实验原理

配位聚合是利用金属有机化合物和过渡金属化合物的络合体系作为引发剂,单体通过向活性中心配位后插入到活性中心离子与反离子之间,进行聚合反应^[19]。K. Hiaro等^[20]用固体NMR研究苯乙炔在 $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{nbd})-(\text{PPh}_3)_2$ 催化下的聚合机理,聚合机理如图1所示。

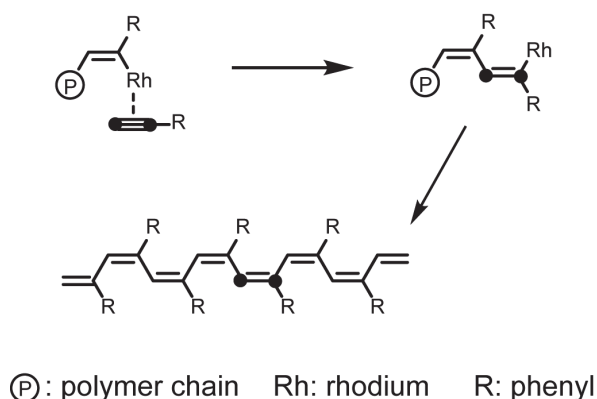


图1 金属铑催化的配位聚合机理

参考文献[9], 本实验采用苯乙炔(PA)为原始材料, 在(1,5-环辛二烯)氯铑(I)二聚体($[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$)和三乙胺催化下, 以水为溶剂, 通过配位聚合反应合成共轭的聚苯乙炔粗产物。然后通过甲醇沉降法, 提取得到纯的PPA。作为常见的共轭高分子, PPA的主链结构单双键交替, 具有优良的光电性质等优点。

合成路线如图2所示。

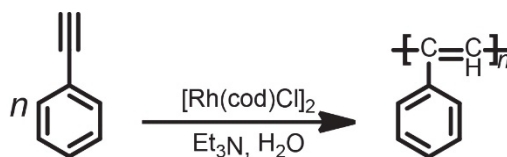


图2 PPA的合成路线图

本实验反应条件温和, 操作简单, 反应过程中未涉及危险药品, 适合在本科生综合实验教学中进行。通过本实验的实施, 既拓展了学生的科研知识面, 又加强了团队协作能力。

3 试剂与仪器

试剂: 苯乙炔, (1,5-环辛二烯)氯铑(I)二聚体($[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$), 三乙胺, 四氢呋喃, 甲醇, 水。试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器: basicIKAMAG S25型加热恒温油浴锅 (IKA-RCT), JBZ-14B型磁力搅拌器, JJ223BC型电子天平, A-1000S水流抽气机, ZF-7A型紫外灯, DZF-6020型真空干燥箱, ADVANCE III 500 MHz核磁共振仪(德国), IS5型红外光谱仪(美国), T-rex凝胶渗透色谱仪(美国), Lambda750紫外-可见吸收分光光度计(美国), F-7000荧光光谱仪(日本), Q500综合热分析仪(美国)。

4 实验部分

4.1 PPA的合成

取干燥洁净的25 mL三口圆底烧瓶, 通入氮气排空气的同时, 先后加入100 mg PA (0.98 mmol)、8 mL溶剂(H_2O)和8 μL 三乙胺。用橡皮塞封口圆底烧瓶, 采用100 μL 进样针吸取40 μL 的 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (8.80 mg)四氢呋喃溶液, 缓慢注入圆底烧瓶中, 室温反应1 h。

4.2 PPA的分离与提纯

聚合反应结束后, 通过过滤得到黄色粗产物。然后, 取1 mL四氢呋喃溶液将粗产物溶解后, 缓慢滴入到40 mL甲醇溶液中, 肉眼可见橘黄色固体析出, 最后利用真空循环水泵抽滤得到黄色固体。此过程重复2-3次后, 将最终产物放入45 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱干燥48 h, 得到橘黄色固体, 产率为66.8%。

5 结果与讨论

5.1 结构分析与表征

5.1.1 红外光谱表征

采用KBr压片法对PA和PPA进行红外光谱测试。由图3可知：PA和PPA在770–730 cm^{-1} 和710–690 cm^{-1} 处都出现了苯环的一取代峰，并且苯环上质子伸缩振动峰分别出现在PA谱图的3082 cm^{-1} 、3048 cm^{-1} 处和PPA谱图的3029 cm^{-1} 处，苯环的骨架振动分别出现在PA谱图的1488 cm^{-1} 和PPA谱图的1444 cm^{-1} 处。通过对比发现PA在3294 cm^{-1} 处的末端炔基—C $\equiv$ C—H上的伸缩振动峰在聚合后完全消失，PPA的2995 cm^{-1} 处出现了—C=C—H上的伸缩振动峰，而PA在2111 cm^{-1} 处的末端炔基—C $\equiv$ C—H的伸缩振动峰在聚合后移至1662 cm^{-1} 处。红外光谱的分析结果证明了PA在[Rh(cod)Cl]₂催化下成功聚合成为PPA。

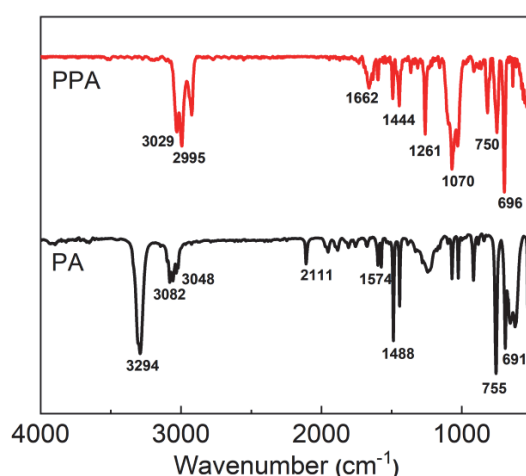


图3 PA和PPA的红外光谱对比图

5.1.2 核磁共振光谱表征

以氘代氯仿为溶剂，得到PA和PPA的核磁共振氢谱对比图。从图4中可以看出，PA氢谱上在 $\delta = 3.17$ 处峰为碳碳三键上的氢峰，PPA中 $\delta = 5.78$ 处峰为碳碳双键上的氢峰；通过对比可以发现，碳碳三键上氢峰在聚合以后完全消失；并且聚苯乙炔上的苯环质子H向低场发生了明显位移，这是因为苯环与聚炔主链形成了大的共轭体系，增加了屏蔽效应。同时，PPA上的所有质子H峰相对于单体PA而言，都变成了宽峰，这是高分子核磁氢谱的特征，进一步说明了PA聚合成PPA。

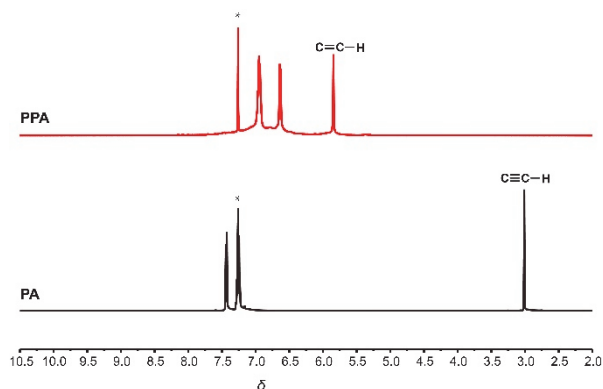


图4 PA和PPA的核磁共振氢谱对比图

*为溶剂峰：CHCl₃

5.2 分子量的测定与对比

采用凝胶渗透色谱(GPC)测试PPA高分子的分子量。我们利用普适标定法以已知分子量的聚苯乙烯为标样进行标准曲线测定。分别配制两种 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的PPA四氢呋喃溶液,进行GPC测试。从表1中可以看出:采用不同溶剂进行聚合,对聚合的产率基本没有影响,但是对分子量影响较大。采用四氢呋喃为聚合溶剂时,可以得到相对高的重均分子量($M_w = 74.8\text{ kDa}$)的PPA高分子,但是其分子量分布较宽($\text{PDI} = 3.70$);而采用水为聚合溶剂时,可能是溶解性问题,得到相对低分子量的($M_w = 16.3\text{ kDa}$)和窄分子量分布指数($\text{PDI} = 1.71$)的PPA高分子。为增强学生的绿色环保意识,我们建议以水为溶剂开展本实验。

表1 PPA的产率及凝胶渗透色谱结果

溶剂	产率/%	M_n/kDa	M_w/kDa	$\text{PDI}(M_w/M_n)$
水	66.8	9.5	16.3	1.71
四氢呋喃	68.3	20.2	74.8	3.70

5.3 光学性能与热性能分析

5.3.1 紫外-可见光谱和荧光光谱分析

通过称量,将PA配成 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液,PPA配成 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液。利用紫外-可见吸收分光光度计和荧光光谱仪(激发波长: 356 nm)对两者进行光学性能研究。从归一化对比图5可以明显看出:PA在 236 nm 处出现最大紫外吸收峰, 246 nm 处出现一个狭窄的紫外吸收带;而PPA的最大吸收峰蓝移至 214 nm ,吸收带则红移到 396 nm 处。通过荧光光谱测试,我们可以发现PA的最大荧光发射峰在 439 nm 处,PPA则红移至 460 nm 。紫外吸收和荧光发射发生了很大程度的红移,这是因为PA聚合成PPA后,主链的烯烃双键与侧链的苯环形成了大的 π - π 共轭体系。

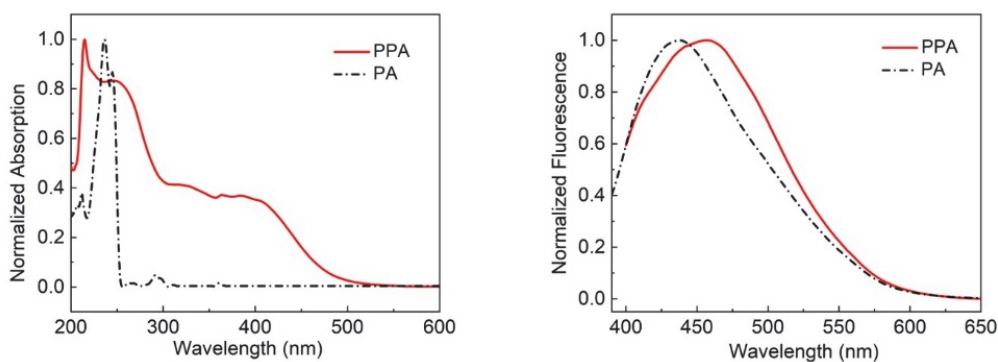


图5 PA和PPA的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱归一化对比图

5.3.2 热重分析

材料的稳定性是其使用的重要指标之一,故对PPA的热稳定性进行进一步探究。图6为PPA的热失重曲线,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。从图6可以看出,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,曲线基本没有发生变化,为一条水平直线,即PPA基本没有发生分解;当温度升高至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PPA开始分解,随着温度不断升高,失重率逐渐增加,当温度到达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时PPA基本完全分解;PPA的失重温度(重量损失达到5%时的分解温度)为 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6 实验组织与教学建议

本综合实验以配位聚合为考核要点,可将溶剂作为拓展因素进行探讨,采用如图7所示的思路开展实验。

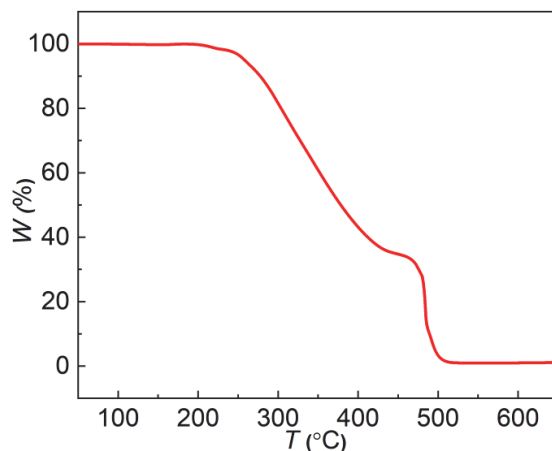


图6 PPA的热失重曲线

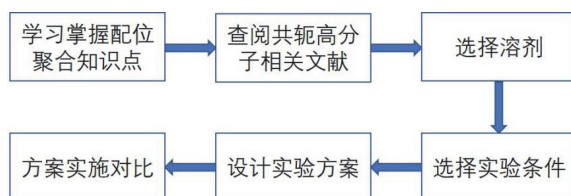


图7 实验开展设计思路图

(1) 配位聚合反应的溶剂可以选择水，亦可以选择有机溶剂四氢呋喃，根据实际开展的课时可选取其中1种，或者2种做对比实验；进行紫外和荧光表征前，可用紫外灯照射初步判断产物是否有荧光。

(2) 本综合实验建议设置8课时，可根据实际教学安排和课时，拆分为高分子化学实验(4课时)和聚合物仪器表征/现代仪器测试与分析(4课时)2部分。其中，高分子化学实验包含PPA的合成(实验内容4)和GPC的测试(5.1.1小节)；5.1.2和5.2章节部分可以作为仪器分析、应用波谱学等相关实验课程的实验内容。根据兄弟院校的实际仪器条件，可选取部分演示部分操作的模式。比如：核磁表征以学生配样操作和数据分析为主，由仪器管理员或者实验指导教师完成实际测试；GPC的普适标定曲线工作由实验员准备完成或者直接选取近期的校准基线，学生以测定实际样品和谱图分析为考核要点。

(3) 由于生成的聚苯乙炔是共轭聚合物，刚性较强，导致溶解度较差，因此教师在教学过程中需要提醒学生提前半天用四氢呋喃将其溶解完全，并且配制成合适的浓度，再进行表征等后续操作，同时教师在实验前应该仔细检查试剂与仪器的状况，确保试剂正确、仪器运转正常。

(4) 本综合实验反应时间短，表征手段多，建议4人一大组，2人一小组，分别选取一种溶剂进行实验。在进行仪器测试前，须进行培训，我院有GPC、核磁、热重等虚拟仿真软件，在开设实验课前，要求学生必须线上操作，先掌握仪器的工作原理和基本操作方法后，方可线下操作，以免损坏仪器。

7 结语

本实验结合当下研究热点共轭聚合物和配位聚合，同时融入绿色化学的合成思想，设计了PPA的合成与光热性能研究的高分子综合实验，与传统的高分子综合实验相比具有以下特点：

(1) 实验中以水作为溶剂，体现了绿色环保的原则，同时该实验反应条件温和、实验操作简单、

现象明显, 非常适合本科生的短学期实验教学。

(2) 引入共轭高分子聚苯乙炔和配位聚合的相关内容, 丰富了传统高分子综合实验内容, 同时便于学生进一步掌握配位聚合知识点。

(3) 通过PPA的合成与分离, 了解聚合物合成和分离的基本方法。在进行结构与光学性能分析时, 学生对GPC、红外光谱仪、荧光光谱仪等仪器进行自主操作, 将理论应用于实践, 提高动手能力、分析能力、探究能力。

通过本综合实验, 进一步加强学生对科研工作的了解, 有利于日后从事科研工作。该高分子综合实验结合了高分子化学、仪器分析、应用波谱学等专业知识, 因此适合对高年级本科生开放, 该推荐实验为各高校的综合实验教学提供了参考。

参 考 文 献

- [1] 王凯梯. 广州化工, **2019**, *47* (8), 141.
- [2] 诸平, 张文根. 大学化学, **2003**, *18* (1), 1.
- [3] 买丽丹·吾马尔. 芳炔类共轭聚合物的合成及性能研究(硕士研究生论文). 乌鲁木齐: 新疆大学, **2009**.
- [4] 张拨, 余永高, 刘治田, 刘熙, 段春晖, 黄飞. 高分子学报, **2020**, *51* (6), 620.
- [5] Halvorson, C.; Hagler, T. W.; Moses, D.; Cao, Y.; Heeger, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200* (4), 364.
- [6] 项睿, 范洁. 广东化工, **2020**, *47* (5), 137.
- [7] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19* (5), 390.
- [8] Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H. *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 8803.
- [9] Tang, B. Z.; Poon, W. H.; Leung, S. M.; Leung, W. H.; Peng, H. *Macromolecules* **1997**, *30* (7), 2209.
- [10] 方正军, 易兵, 李靖, 邬峰. 实验室研究与探索, **2020**, *39* (10), 208.
- [11] 颜静, 耿旺昌, 姚东东, 闫毅. 化学教育, **2020**, *41* (14), 32.
- [12] 叶龙强, 张书艳, 张雨露, 慧贞贞, 张雪梅, 汪徐春. 广州化工, **2020**, *48* (1), 162.
- [13] 陈珺, 钱浩, 赵青华, 杨乐, 陈晓闽. 高分子通报, **2020**, No. 7, 60.
- [14] 于莹, 陶磊, 许华平. 大学化学, **2015**, *30* (3), 9.
- [15] 王士凡, 么冰, 董黎明, 朱文友, 堵锡华. 实验室研究与探索, **2020**, *39* (4), 164.
- [16] 赵颖, 罗美香, 张安强, 吴水珠. 高分子通报, **2018**, No. 5, 99.
- [17] 章金金, 徐洛楠, 何田, 尹守春. 大学化学, **2018**, *33* (8), 37.
- [18] 裴必高. 现代盐化工, **2020**, *47* (4), 174.
- [19] 常静, 商闯, 魏玉萍. 科学防疫与高分子化学. [2020-10-29]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1815.O6.20201029.1148.004.html>
- [20] Hirao, K.; Ishii, Y.; Terao, T. *Macromolecules* **1998**, *31* (11), 3405.