高性能指标聚乙炔的合成及表征*

王岱珂　赵晓江　王佛松
（中国科学院长春应用化学研究所）

聚乙炔的广泛和深入研究至今已有十多年的历史，然而由于其强度和稳定性问题一直未得到完全的解决，影响了实用化的进程．最近，德国的 BASF 公司提及用改性的 Ziegler-Natta（简称 Z-N）催化剂可合成出性能有改进的 PA 膜，但未见详细报道[1]．文献尚报道了在 Z-N 催化剂中加入向列液晶[2]及采用外加磁场[3]等提高聚乙炔的电导率，利用乙炔和苯乙烯共聚提高聚乙炔的强度[4]和通过添加抗氧剂[5]，制备复合材料[6]等提高聚乙炔的稳定性，但都在某种程度上降低了 PA 膜的其它性能．本文通过对 Shirakawa 催化体系进行特殊处理发现，所得聚乙炔膜的强度和电导都有了较大的提高．其抗张强度，抗撕强度和伸长率分别达到了 1062kg/cm^2，500kg/cm^2 和 300%．未经拉伸的高强度 PA 膜（HSPA）的室温电导率达 $10^3\Omega^{-1}cm^{-1}$，其致密性较高，表观密度为 0.62g/cm^3，拉伸后的平行电导（$\sigma_{//}$）超过 $10^4\Omega^{-1}cm^{-1}$．

一、实 验 部 分

将甲苯—$Ti(OBu)_4$—$AlEt_3$ 催化体系在高纯 Ar 气氛下加热回流，然后抽干甲苯使其均匀挂壁并在 −78℃ 通入乙炔进行聚合，即可得 HSPA 膜．碳纤维复合聚乙炔膜的制备是将预先处理好的碳纤维布放入聚合瓶，在 Ar 气流保护下依次加入甲苯，$Ti(OBu)_4$ 和 $AlEt_3$ 进行回流，按文献[7]对乙炔单体和溶剂进行处理并进行聚合．用日本 TXA-840 型扫描电镜观测聚合膜的形态结构．

二、结果与讨论

1. 纯 HSPA 膜

（1）聚合特征．甲苯—$Ti(OBu)_4$—$AlEt_3$ 催化体系经加热处理后，颜色从原来的深棕色变为深黑色．通常的 Shirakawa 催化体系将其溶剂抽干后，所剩物在室温下易流动，但加热回流 10h 后再将其溶剂抽干发现，所剩物在室温下已完全凝固在聚合瓶壁上而不易流动．说明催化剂粘度增大，在加热回流过程中可能生成 Ti 或 Al 的有机化合物或烷氧化物的多聚体．

表 1 示出了当固定乙炔单体起始压力为 79993.2Pa 时，改变催化剂处理方式对催化活性的影响．由表 1 可见，未处理的 Shirakawa 催化体系活性最高，而将甲苯抽干后聚合速率却相应慢得多．随着催化体系陈化时间的延长，抽干甲苯后进行聚合的聚合速率有降低的趋势．值得指出的是，延长回流时间对乙炔聚合速率影响不大．

（2）HSPA 膜的结构与性能．催化剂经加热回流后抽干溶剂进行聚合，所得 HSPA 膜都具有典型的金属光泽，其强度较高．表 2 列出了催化剂回流时间对 HSPA 膜强度的影响．

本文 1987 年 6 月 10 日收到．
* 国家自然科学基金资助项目．

结果表明，随着催化剂回流时间的增大，其 HSPA 膜的强度先升高然后逐渐降低，2.5h 的强度最高，比通常白川催化体系制得的 PA 膜强度(抗张强度约 200kg/cm²[8]) 高好几倍，且膜的抗撕强度和伸长率也有了较大提高.

表 1　催化剂处理方式对乙炔聚合的影响

回流时间，h	陈化时间，h	聚合前对催化剂处理方式	0.5h 内乙炔压力降，
1.0	未陈化	将甲苯抽干	1998.98
2.5	未陈化	将甲苯抽干	10665.76
5.0	未陈化	将甲苯抽干	11332.37
7.5	未陈化	将甲苯抽干	10665.76
10.0	未陈化	将甲苯抽干	10665.76
未回流	0.5	未　处　理	2666.44
未回流	5.0	将甲苯抽干	7332.71
未回流	25	将甲苯抽干	5999.49
未回流	50	将甲苯抽干	5332.88
未回流	360	将甲苯抽干	3999.66
1.0	未陈化	未　处　理	17331.85
2.5	未陈化	未　处　理	16665·25
5.0	未陈化	未　处　理	17331.86
7.5	未陈化	未　处　理	17331.86
10.0	未陈化	未　处　理	17331.86

催化体系：$AlEt_3$—$Ti(OBu)_4$, Al/Ti(mol 比) = 4, [Ti] = 0.4mol/l.

导致 HSPA 膜强度提高的原因可能是由于膜的高度致密性，使纤维束的堆积更加紧密，内聚能增大. 这一点可从扫描电镜图及表观密度结果得到证实. 从图 1 的扫描电子显微图可见，其致密性较普通 PA 膜高. 在放大倍数为 2500 时，HSPA 膜在电镜上很难辨别形貌，只有当放大倍数达 10^4 倍以上才显示出其纤维束比较有序的堆积结构. 计算得知催化剂回流 5h 所得 HSPA 膜的表观密度为 0.62g/cm³.

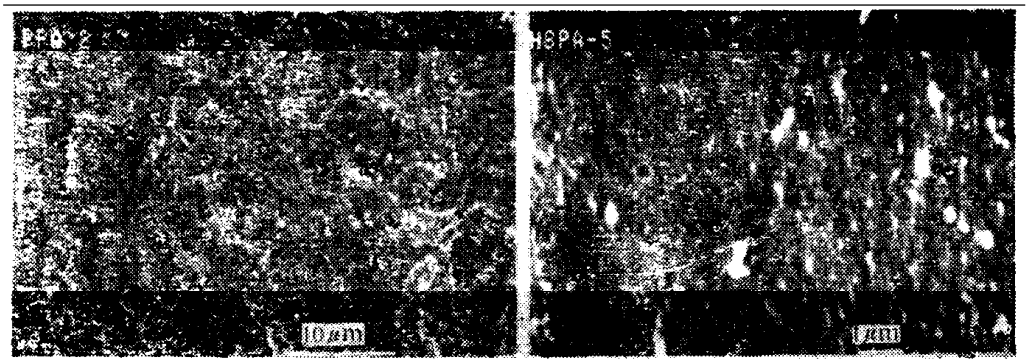
表 2　催化剂回流时间对 HSPA 膜强度的影响

回流时间，h / 性能	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
抗张强度，kg/cm²	875.0	1062.5	921.9	769.2	562.5
抗撕强度，kg/cm²	420.0	500.0	400.0	420.0	285.7
伸　长　率，%	300	270	260	260	110

拉伸速率 200 mm/min.

红外光谱分析发现，−78℃ 制得的 HSPA 膜为高顺式结构，顺式含量在 85% 以上. 热分析结果表明，HSPA 膜在 138℃、320℃ 和 460℃ 分别出现两个放热峰和一个吸热峰，与一般的 PA 膜相似. X-射线衍射结果表明，HSPA 膜在布拉格角 $2\theta = 23.5°$ 处有一强的反射峰，其半峰宽为 1.2°. 表明本体系聚乙炔系高结晶性聚合物，但结晶度似乎较一般的 PA 膜低.

碘掺杂 HSPA 膜的结果表明，其电导较一般的 PA 膜高一个数量级，空气中的稳定性也较好. 开始电导衰减较快，然后逐渐降低(图 2). 高度拉伸的 HSPA 膜经碘掺杂的电导率可



a　　b

图 1　Ti—Al 体系聚乙炔的扫描电子显微图

a. 未处理催化剂；b. 催化剂回流 5 h

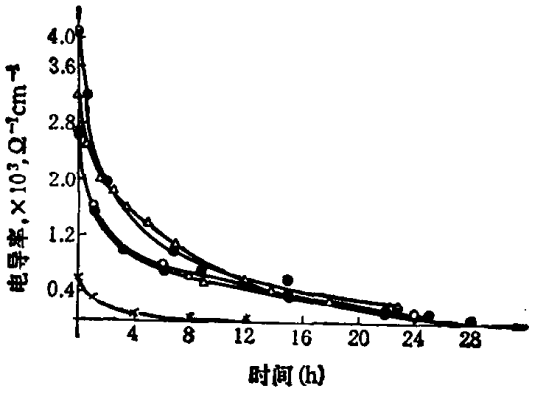


图 2　碘掺杂 HSPA 膜的电导在空气中随时间的变化

×——一般的 PA 膜催化剂回流时间(h):
△——2.5; ○——5.0; ●——7.5; ⊖——10

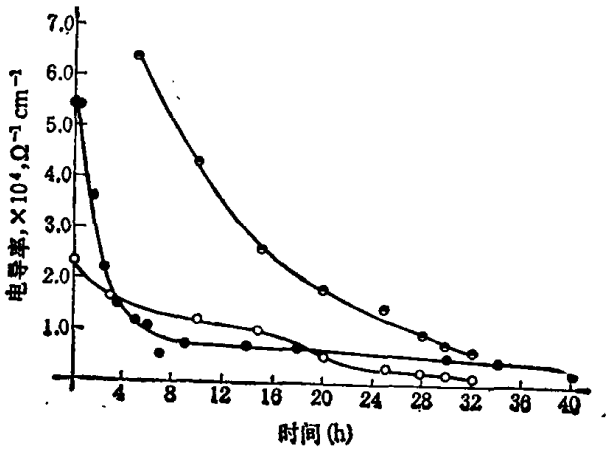


图 3　碘掺杂拉伸 HSPA 膜的电导在空气中随时间的变化

催化剂回流时间 (h) 及膜伸长率(%):
●——2.5,270; ⊖——5.0,260; ○——7.5,260

达 $10^4\Omega^{-1}cm^{-1}$ 以上，其在空气中的稳定性与未拉伸的结果相似(见图 3).

2. HSPA-碳纤维复合材料　催化剂附着在碳纤维布上聚合制得的 HSPA-碳纤维复合材料表观看来复合得很好. 扫描电镜也表明在每根碳纤维的周围都缠绕着许多聚乙炔纤维束(见图 4).

至于这种复合材料是简单的二者共混、还是形成了某种程度的接枝，还有待于进一步证

表 3　催化剂回流时间对 HSPA-碳纤维复合材料强度的影响

回流时间 (h)	2.5	5.0	7.5	10.0
抗张强度(kg/cm^2)	791.7	1201.9	729.2	683.6
抗撕强度(kg/cm^2)	188.3	312.5	321.1	272.2
伸　长　率　(%)	60	70	30	50

拉伸速率 200mm/min.

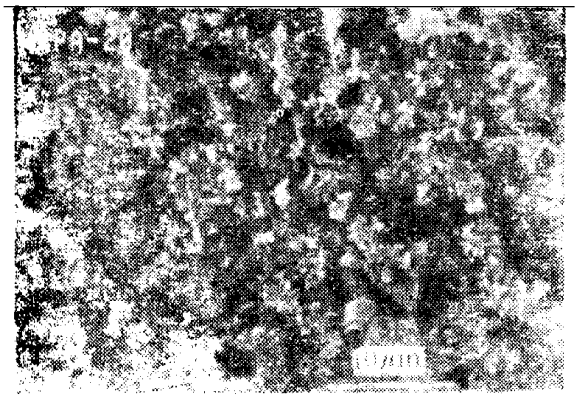


图 4 HSPA-碳纤维复合材料的
扫描电子显微图
催化剂回流 1h

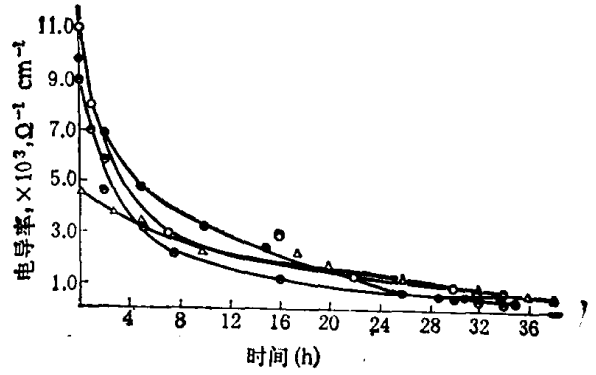


图 5 碘掺 HSPA-碳纤维复合材料的
电导在空气中随时间的变化
催化剂回流时间(h):
○——2.5; △——5.0; ●——7.5; ●——10.0

实. 表 3 示出催化剂回流时间对 HSPA-碳纤维复合材料强度的影响. 结果表明,随着回流时间的延长,复合材料的强度先升高然后降低,其规律与纯 HSPA 膜相似,但断裂伸长率却显著下降. 值得注意的是,这种复合材料并不象一般的 PA-碳纤维复合材料那样能提高聚乙炔的强度和稳定性[9], 而与纯 HSPA 膜相似(见图 5). 这可能是纯 HSPA 膜强度已相当于所用碳纤维的强度所致.

致谢: 承蒙赵金保、张伯兰等同志的大力协助,特此致谢.

参 考 文 献

[1] Naarmann, H., *Synth. Met.*, 17(1987), 223—228.
[2] Kotaro, A., Akio, M., Toshikazu, N. and Shirakawa, H., *Synth. Met.*, 14(1986), 3: 199—206.
[3] Akagi, K., Katayama, S. and Shirakawa, H., *Synth. Met.*, 17(1986), 241.
[4] Mahmoud Aldissi, *ibid.*, 15(1986), 141—153.
[5] Mahmoud Aldissi, *ibid.*, 9(1984), 131—141.
[6] Roberts, W. P. and Schulz, L. A., *Polym. Prepr.*, 25(1984), 2: 253.
[7] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12(1974), 11.
[8] *"Synthetic Metal", Chemistry, Chemical Supplement* (Ed. Shirakawa, H.), 1980.
[9] Yang Yong, *Master's Symposium of Harbin Institute of Technology*, China, 1987.