中 国 科 学
1983 年 2 月　　B 辑　　第 2 期

稀土络合催化乙炔定向聚合*

沈之荃　杨慕杰　蔡一平　石明孝
(浙江大学化学系,杭州)

摘　要

本文首次研究了应用稀土化合物作乙炔定向聚合催化剂,发现除钷外所有 15 个镧系元素的环烷酸盐或 2-乙基已基膦酸盐与三烷基铝组合成的络合催化剂都可以使乙炔定向聚合.其特点是乙炔在室温(30℃～0℃)下聚合,便能制得高顺式(80%～100%)、具有金属光泽的银灰色聚乙炔薄膜,显示稀土络合催化剂是一类合成高顺式聚乙炔极其方便的优良催化剂. 本文报道乙炔在膦酸稀土盐和环烷酸稀土催化剂中定向聚合特征, 以及用红外光谱、热分析、顺磁共振、X 衍射、扫描电子显微镜及电阻率测定等对所制备的稀土聚乙炔薄膜初步表征的结果.

七十年代国内外出现了研究有机导体的热潮. 由于聚乙炔掺杂后可以达到金属所具有的高电导性(～10^3 欧$^{-1}$ · 厘米$^{-1}$),聚乙炔便被称为"合成金属",成为引人注目和竞相研究的有机导体材料[1]. 聚乙炔有顺式和反式两种构型,而且都可以掺杂,但顺式聚乙炔富有弹性和可挠曲性,易于加工,并且其掺杂效应比反式聚乙炔还要高四至五个数量级. 为此, 近年来人们致力于合成高顺式聚乙炔. 1958年 Natta 等首先用 Ziegler 型催化剂 $TiCl_3$-AlR_3 和 $Ti(OR)_4$-AlR_3 使乙炔聚合,得到反式构型为主的线型共轭链状聚乙炔[2]. 二十多年来陆续发表了一些含有钛、钒、镍、铁、钴及钼等化合物的 Ziegler 型和过渡金属络合物催化剂聚合乙炔的工作[3],得到的大多数是反式为主的聚乙炔. 白川等用 $Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ 催化剂首先于 −78℃ 使乙炔聚合制得高顺式 (～95%) 聚乙炔薄膜[3]. 最近有人用 $(C_5H_4)(C_5H_5)_3Ti_2$[4] 和 $Co(NO_3)_2$-$NaBH_4$[5] 催化剂于−80℃低温下制得高顺式聚乙炔. 迄今未见有关应用稀土化合物作乙炔定向聚合催化剂的任何报道. 我们在双烯烃稀土络合催化定向聚合研究基础上[6], 开展了应用稀土化合物作乙炔定向聚合催化剂的研究. 发现除钷外所有镧系元素的环烷酸盐 [$Ln(Naph)_3$]; 2-乙基已基膦酸盐 [$Ln(P_{204})_3$] 及三异丙氧(基)化合物 [$Ln(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$] 分别与三烷基铝组合成的络合催化剂都可以使乙炔聚合,而且在室温(30℃～0℃)下聚合,便能得到高顺式 (80%～100%)、具有金属光泽的银灰色聚乙炔薄膜,这与双烯烃在稀土催化剂中的聚合行为相似,显示高度的顺式立体定向性.

一、实 验 部 分

原料及试剂

本文 1981 年 7 月 21 日收到,1982 年 2 月 15 日收到修改稿.

* 本工作尚有浙江大学 1981 年度毕业班学生俞陆平、傅旭春、谢正苗、黄小珑、宋国勇、叶敏参加.

乙炔为上海吴淞化工厂出品，经饱和的亚硫酸氢钠水溶液、氯化钙、五氧化二磷、活性炭及3A分子筛柱精制．甲苯、苯、己烷、乙醇等为分析纯试剂，加氢汽油为可供聚合用的试剂，用前经 γ-氧化铝精制．三乙基铝和三异丁基铝系 ROTH 产品．纯氮系市售品未加处理．稀土氧化物为上海跃龙化工厂产品，纯度 99.9%．环烷酸和膦酸酯 P_{204}[P_{204}=CH_3—$(CH_2)_3$—CH(—C_2H_5)—CH_2O—)$_2$—P(=O)—OH] 为化学试剂．环烷酸稀土盐 [$Ln(Naph)_3$] 用直接萃取法[7]制备．稀土膦酸盐 [$Ln(P_{204})_3$] 由稀土氯化物与 P_{204} 反应制得[7]；三异丙氧稀土化合物 [$Ln(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$ 即 $Ln(O—CH(CH_3)—CH_3)_3$] 由氯化稀土的三异丙醇化合物与化学计量的异丙醇钠反应得到[8]．

聚合与聚合物处理

一切聚合操作均在氮气氛中进行．聚合采用烘干充氮处理过的双口瓶，按一定的顺序加入稀土化合物、溶剂、三烷基铝及其它的添加物；在室温陈化约 15 分钟或不陈化；然后以 30～50 毫升/分的速度导入乙炔，立即在聚合瓶中生成红棕色胶冻状产物．随着聚合时间的增长，胶冻增稠厚至结成块状不能流动．聚合结束，加入 10% 盐酸的乙醇溶液以破坏催化剂，过滤，洗涤至中性，吸干，即得具有金属光泽的银灰色聚乙炔薄膜．

聚合物分析

聚合物的红外光谱采用 Perkin-Elmer-599 型或 Shimazu 27C 型红外分光光度计，用 KBr 压片或聚乙炔薄膜直接测定得到．选用代表反式 C—H 面外振动的 1015 厘米$^{-1}$吸收峰和代表顺式 C—H 面外变形振动的 740 厘米$^{-1}$吸收峰，来定量分析聚乙炔中 trans 式和 cis 式构型的含量．运用光密度比较法由实验求得 trans-结构吸收系数与 cis-结构吸收系数之比为 1.05 (KBr 压片)与 1.35 (薄膜)．聚乙炔中反式和顺式构型含量即由下式求得：

$$\text{顺式含量}\% = \frac{K \cdot D_{740}}{K \cdot D_{740} + D_{1015}} \times 100\% \tag{1}$$

$$\text{反式含量}\% = \frac{D_{1015}}{K \cdot D_{740} + D_{1015}} \times 100\% \tag{2}$$

式中 D_{740} 和 D_{1015} 系 740 厘米$^{-1}$ 和 1015 厘米$^{-1}$ 谱带的光密度；$K = 1.05$ (KBr 压片法) 或 $K = 1.35$ (膜)．聚乙炔的顺磁共振和不成对电子浓度由 DSG-K1 顺磁共振仪测定，其电阻率系将样品在 100 公斤压力下压成薄片后用通常两探针法测得，其结晶性能由 Geigerflex 型衍射仪测定，热稳定性能由 CDR-1 型差动热分析仪测定，其形貌由 Cambridge Stereoscan 600 型扫描电子显微镜测得．

二、结果与讨论

I. 乙炔在 $Ln(P_{204})_3$ 体系中的聚合特征

1. 溶剂和三烷基铝 (AlR_3) 种类的影响

乙炔在稀土络合催化剂体系中的聚合可以在芳烃溶剂如甲苯、苯、和烷烃溶剂如正己烷、

加氢汽油中进行，可以用三乙基铝也可以用三异丁基铝与稀土膦酸盐组合．表 1 例示溶剂和三烷基铝种类对乙炔聚合的影响．

表 1　溶剂和 AlR_3 种类对聚合的影响

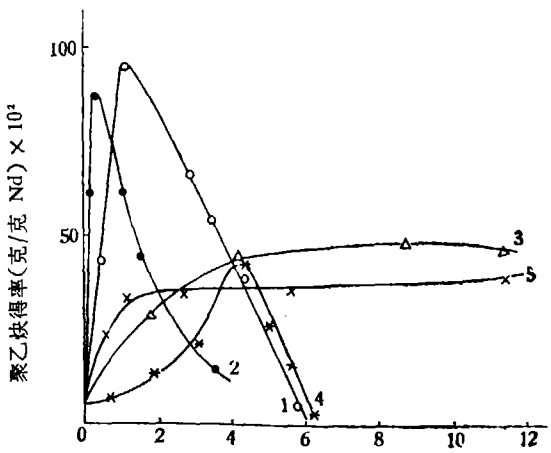
聚乙炔膜得率（克/克 Nd）× 10^2				
溶剂 / 三烷基铝	甲　苯	苯	正 己 烷	加氢汽油
$AlEt_3$	63	84	55	33
$Al(i\text{-}Bu)_3$	45	66	26	10

$Nd(P_{204})_3$-AlR_3 体系；Al/Nd = 10；乙炔流量=35 毫升/分；
聚合 3 小时；温度 30℃；[Ln] = 3.5×10^{-5} 摩尔/毫升．

从聚合物成膜情况看，甲苯、苯优于烷烃溶剂．$AlEt_3$ 体系的聚合物得率大于 $Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系．

2. 含氧第三组份的影响

实验中发现本体系中添加一定量的含氧化合物（A）如 P_{204}、酮、醇、醚及酯可以使乙炔在几分钟内即聚合生成紫红色胶冻状物，更易制得闪烁金属光泽的银灰色聚乙炔薄膜．添加含氧第三组份对聚合物得率的影响示于图 1．



第三组分/Nd（克分子比）

图 1　添加第三组份对聚乙炔得率的影响

聚合条件：$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ -III 组份体系；苯、Al/Nd = 5；[Nd] = 3.5×10^{-5} 摩尔/毫升；30℃；
1 小时；乙炔流量=30 毫升/分．

1. P_{204}，2. 丙酮，3. 乙醚，4. 乙醇　5. 乙酸乙酯．

由图 1 可见这些化合物对聚合体系影响程度不同，丙酮、P_{204} 最敏感，允许添加量少，乙醇次之，乙醚和乙酸乙酯较不敏感，其允许添加比例较大．比较添加剂组份在其最佳添加量下的聚乙炔薄膜得率，有如下次序：

$$P_{204} > \text{丙酮} > \text{乙醚} > \text{乙醇} > \text{乙酸乙酯}$$

添加 P_{204} 和丙酮有利于提高聚乙炔薄膜的得率．此外，含氧添加剂还可提高聚乙炔的顺式结

表 2 含氧添加剂 (A) 对聚乙炔顺式含量的影响

A 种类	无	P_{204}	丙 酮	乙 醇	乙 醚	乙酸乙酯
添加量 (A/Nd 克分子比)	0	1.1	0.25	3.45	8.7	5.6
顺式(%)	61.7	84.2	89.9	86.2	87.5	84.3

Al/Nd = 5～6; 其它同图 1

构含量见表 2.

含氧化合物的作用可能是由于它们可与多余的烷基铝络合，从而促进乙炔高聚反应的进行.

3. 三烷基铝对稀土膦酸盐的克分子比 (Al/Ln) 对聚合的影响

如同一般络合催化聚合一样，Al/Ln 克分子比在本体系中不仅影响聚乙炔得率，也对聚乙炔的顺式结构含量有影响. 由图 2 可看到 Al/Nd 比在 4—6 范围内聚乙炔得率较高，过此范围，得率反而降低. 图 3 例示 Al/Ln 比对聚乙炔顺式含量的影响.

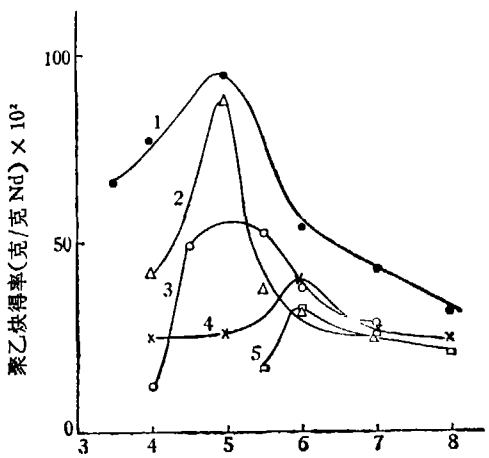


图 2 Al/Nd 克分子比对聚乙炔得率的影响

催化体系: $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-第三组份;其如条件同图 1.
第三组份: 1. P_{204}; 2. 丙酮; 3. 乙醚
4. 乙酸乙酯; 5. 乙醇.

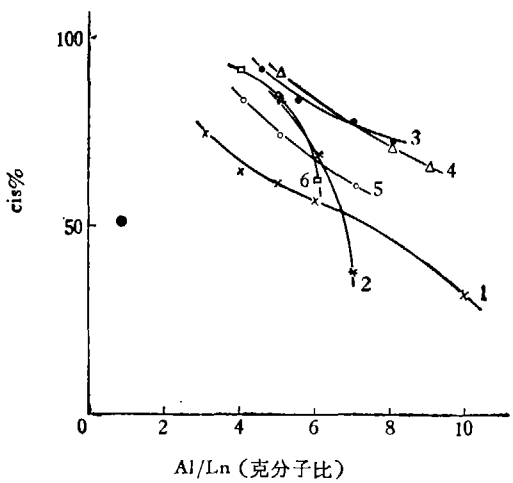


图 3 Al/Ln 克分子比对聚乙炔顺式含量 (cis%) 的影响

聚合条件同图 1.
催化体系:
1. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ 2. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204}
3. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-乙醚 4. $Dy(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204}
5. $Ho(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204} 6. $Tb(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204}

由图 3 可见，随着 Al/Ln 克分子比增大. 聚乙炔的顺式含量降低，这与 $Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ 体系随 Al/Ti 比增大聚乙炔顺式含量提高的规律正好相反. 我们发现当改变含氧添加剂的添加量以保持恒定的 A/Al 克分子比，则聚乙炔得率及顺式含量几乎不受 Al/Nd 比的影响，如图 4 所示. 这证明了我们前面的推测——含氧化合物与三烷基铝络合的缘故.

4. 催化剂的陈化

催化剂的陈化时间一般以 30～60 分钟为宜，如表 3 所示. 随着陈化时间增长，得率略为下

降，但影响不大，催化剂溶液即使陈化 29 小时仍有相当活性．陈化时间对聚乙炔的顺式含量影响不大．

表 3　催化剂陈化时间的影响

陈化时间(分)	12	20	32	60	180	1740
聚乙炔得率(克/克 Nd) × 10^2	43	52	69	69	64	49

聚合条件：$P_{204}/Nd = 0.7$（克分子比）；Al/Nd = 5；其它条件同图 1．

表 4　催化剂溶液浓度的影响

催化剂浓度×10^5摩尔/毫升	2	3.5	5	9
聚乙炔得率(克/克 Nd) × 10^2	86	95	50	37
顺式含量(%)	—	80.8	80.8	78.1

$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204} 体系；$P_{204}/Nd = 1.1$；Al/Nd = 5；其它条件同图 1．

5. 催化剂的浓度

催化剂溶液浓度影响见表 4．当催化剂浓度（[Ln]）在 2～3.5×10^{-5} 摩尔/毫升范围内时，聚乙炔得率较高，浓度再提高得率降低．这可能是因为浓度增高时催化剂溶液体积减少，虽然聚合初期可以快速形成胶冻，但随即活性中心被包裹从而影响产物得率．催化剂浓度对聚乙炔的顺式含量无明显影响．

6. 聚合温度的影响

由图 5，聚合温度对聚乙炔得率影响可见，30℃ 是较好的聚合温度，聚合温度低，反应速度慢，故聚合 1 小时的聚乙炔得率不高．聚合温度提高，溶剂挥发多，并且生成黑色粉末，聚乙炔膜的得率也低．聚合温度对聚乙炔顺式含量的影响示于表 5．可见，聚合温度升高，顺式含

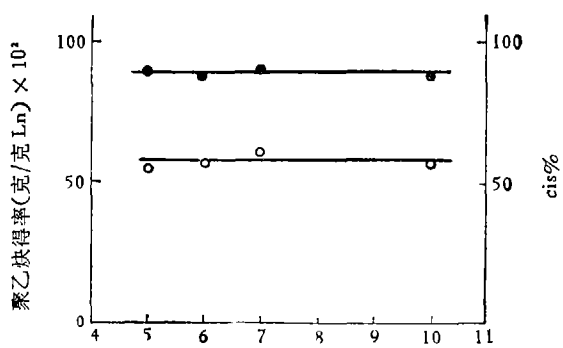


图 4　聚乙炔得率及结构与 Al/Nd 克分子比的关系图
催化体系：$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-乙醚；Al/乙醚=1.15（克分子比）其它条件同图 1．
●——cis%　○——聚乙炔得率

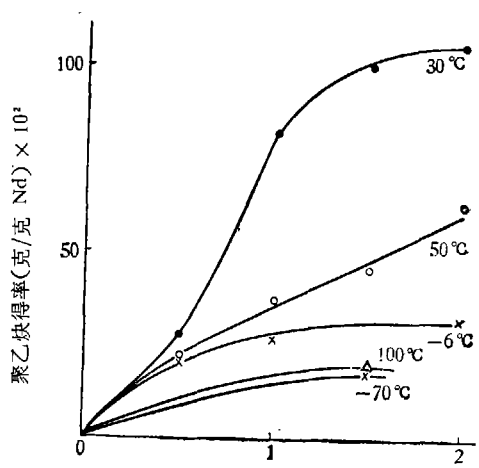


图 5　聚合温度对聚乙炔得率的影响
甲苯；$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ P_{204} 体系；$P_{204}/Nd(P_{204})_3 = 1.1$（克分子比）；其它条件同图 1

量降低，与 $Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ 体系[3]变化趋势相似，但用膦酸钕盐催化体系于不太低的温度(−16℃)就可以制得顺式含量高达 92.7% 的聚乙炔薄膜.

表 5 聚合温度对聚乙炔顺式含量的影响

聚合温度(℃)	−16	−6	30	50	100
顺式含量(%)	92.7	85.1	80.4	76.6	64.9

聚合条件同图 5

7. 不同稀土元素的影响

考察了乙炔在 15 个稀土元素膦酸盐 [$Ln(P_{204})_3$] 与三乙基铝组合的催化体系中 Al/Ln 比为 2～10 范围内的聚合行为，发现它们都能催化聚合乙炔制得具有金属光泽的银灰色聚乙炔薄膜，部份结果示于图 6. 由图 6 可见，虽然各个稀土元素的化学性质极相似，但它们催化聚合乙炔的活性却不相同，有如下的次序:

Nd ～ Tb > Ce > Pr ～ Y > La > Er > Ho > Sm ～ Eu > Yb ～ Lu > Gd > Tm > Dy

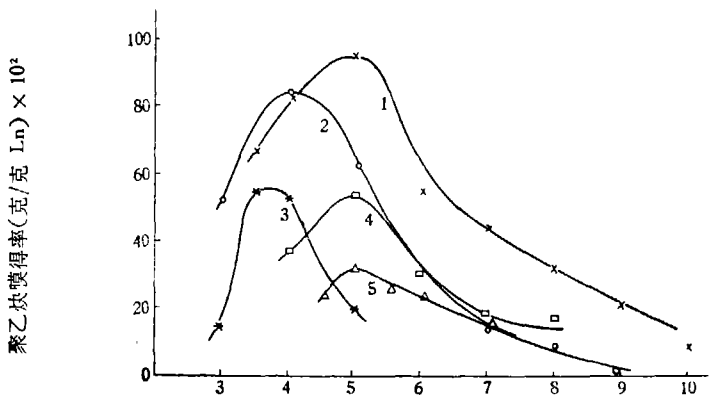


图 6 不同稀土元素对聚乙炔得率的影响

催化体系: $Ln(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204}; $P_{204}/Ln = 1.1$ (克分子比) Ln: 1. Nd; 2. Y; 3. Er; 4. Ho; 5. Gd. 其他条件同图 1.

表 6 不同稀土催化剂所得聚乙炔的顺式含量(%)

Ln	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Al/Ln (克分子比)	4	5	5	4	5	4	6	4	4	5	4	5	3	4	5
cis(%)	88.5	92.2	83.5	94.9	80.8	86.8	76.4	87.4	91.1	90.1	85.4	89.4	85.5	79.5	83.7

$Ln(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204} 体系，$P_{204}/Ln(P_{204})_3 = 1.1$ (克分子比)，30℃，聚合 1 小时;

在 Al/Ln 克分子比较低时，不同稀土膦酸盐催化所得聚乙炔的顺式含量都在 80% 以上见表 6.

II. 乙炔在环烷酸稀土盐 [$Ln(Naph)_3$] 体系中的聚合特征

1. 乙炔用 $Ln(Naph)_3$-汽油溶液的聚合

比较了本体系在甲苯、正己烷和加氢汽油中的聚合，发现甲苯作溶剂的结果最好. 图 7 和

图 8 分别例示乙炔在几种 $Ln(Naph)_3$ 与 $Al(i\text{-}Bu)_3$ 或 $AlEt_3$ 组成的催化体系中的聚合．由此可见 $Ln(Naph)_3$ 体系中三异丁基铝体系的聚乙炔得率比三乙基铝体系的高．在所试验的条件下，不同稀土元素体系的聚乙炔得率有如下的次序：

$$Nd > Y > La > Gd > Pr$$

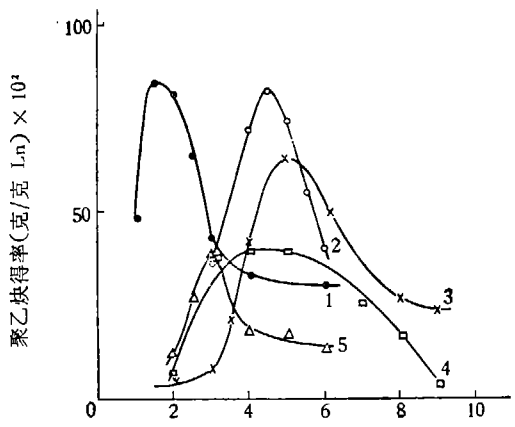


图 7　不同稀土元素在 $Ln(Naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系中的活性比较

Ln: 1. Y; 2. Nd; 3. La; 4. Gd; 5. Pr.
甲苯; [Ln] = 1 × 10^{-4} 摩尔/毫升; 30℃ 1 小时; 乙炔流量 40 毫升/分.

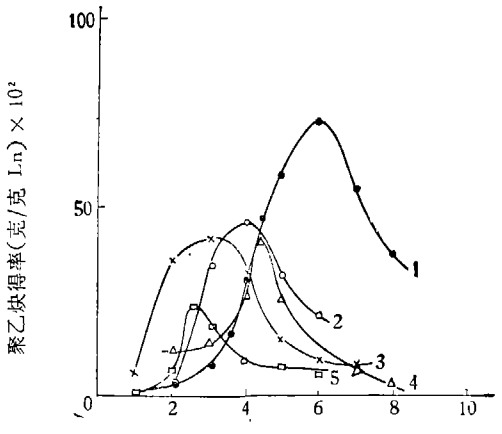


图 8　不同稀土元素在 $Ln(Naph)_3$-$AlEt_3$ 体系中的活性比较

Ln: 1. Nd; 2. La; 3. Y; 4. Gd; 5. Pr.
聚合条件同图 7.

各稀土体系的最适 Al/Ln 克分子比不完全相同，一般在 2—6 范围内．聚乙炔的顺式含量随 Al/Ln 比和稀土元素改变的变化不大，如表 7.

表 7　Al/Ln 比和稀土元素改变对聚乙炔顺式含量(%)的影响

聚乙炔顺式含量 (%)					
Al/Ln / $Ln(naph)_3$-AlR_3	2	3	4	5	6
$Pr(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$	85	83	80	78	74
$Nd(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$	—	—	82	86	86
$Gd(naph)_3$-$AlEt_3$	84	93	85	80	77
$La(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$	—	81	80	78	75

条件同图 7

2. 乙炔用固体环烷酸稀土盐的聚合

萃取法制得的环烷酸稀土盐，含有一定量的游离环烷酸、水分和汽油．为了观察和消除这些组份对聚合的影响，我们制取了固体环烷酸钕进行聚合试验．试验表明由固体环烷酸钕与 $Al(i\text{-}Bu)_3$ 组成的均相催化体系的聚乙炔得率比 $Ln(Naph)_3$-汽油溶液体系的高 2—3 倍，并且易于制得具有相当强度、厚约 0.05 毫米、顺式含量达 95% (30℃ 聚合)的聚乙炔薄膜．此薄膜

可直接用来进行红外光谱和电阻率等的测定. 三异丁基铝与固体环烷酸钕组成的均相体系的聚乙炔得率及顺式含量均高于三乙基铝体系(表 8). 从表 9 数据可见聚乙炔得率及顺式含量几乎不随 Al/Nd 比的改变(2—15)而变化. 此催化体系陈化对聚合不利(表 10). 添加环烷酸于体系中确实会降低聚乙炔的得率及顺式含量,见表 11.

表 8 AlR_3 的影响

AlR_3	$Al(i\text{-}Bu)_3$	$AlEt_3$
聚合物得率(克/克 Nd) × 10^2	15.8	8.3
顺式含量(%)	96.7	92.4

$Nd(naph)_3$, 甲苯, Al/Nd = 3, [Nd] = 5 × 10^{-3}摩尔/毫升 1 小时, 30℃, 乙炔流量 40 毫升/分.

表 9 Al/Nd 比的影响

Al/Nd (克分子比)	1	3	4	5	7	9	11	13	15
聚乙炔得率 (克/克 Nd) × 10^2	8.0	11.2	11.8	11.1	12.1	10.8	9.6	8.1	9.2
顺式含量(%)	95.9	95.7	95.6	95.2	94.8	94.8	94.7	93.5	92.1

固体 $Nd(naph)_3$–$Al(i\text{-}Bu)_3$, 聚合 2 小时,其他条件同表 8.

表 10 催化剂陈化时间对聚合物得率的影响

陈化时间	20 小时	10 分钟	0 分钟
聚乙炔得率 (克/克 Nd) × 10^2	0	16.9	20.0

Al/Nd = 4, [Nd] = 1 × 10^{-3} 摩尔/毫升,其他条件同表 9.

表 11 游离环烷酸对乙炔聚合的影响

环烷酸添加量 酸/钕盐(克分子比)	0	0.25	0.5	0.75	1.0
聚乙炔得率(克/克 Nd) × 10^2	15.8	6.7	6.6	3.4	5.8
顺式含量(%)	96.7	95.3	87*	85*	93.5

* KBr 压片测得,其他条件同表 8.

综上可见, 乙炔在本催化体系中于 30℃ 聚合即可制得顺式含量高达 95% 的聚乙炔. 若把聚合温度降低至 0℃, 则可制得接近全顺式、几无反式的聚乙炔;其红外光谱列于图 9. 于此充分显示由固体环烷酸钕与三异丁基铝组成的催化剂是合成高顺式乃至全顺式聚乙炔的极方便极有利的优良催化剂.

III. 稀土聚乙炔的表征

稀土聚乙炔是具有金属光泽的银灰色薄膜, 不溶于任何通常的有机溶剂或无机酸碱. 碳氢分析结果表明聚乙炔组成为 $(CH)_x$, 露置空气相当时间后则含有一定量的氧. 不同稀土元素、配位体、添加物的催化体系及不同聚合温度所得聚乙炔的红外光谱图,部分例示于图10. 值得特别指出的是稀土聚乙炔比其它催化剂制得的聚乙炔稳定,于室温、空气中储存时,顺/反异构化速度很慢(表 12).

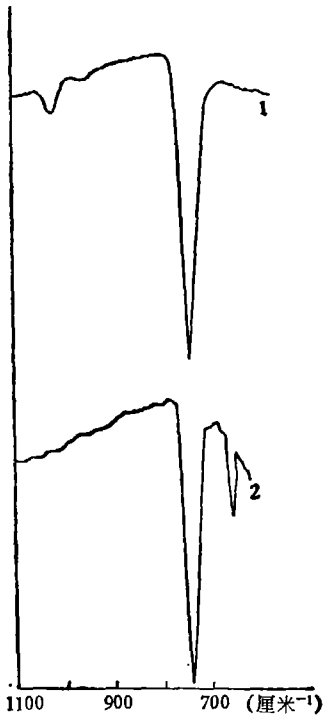


图 9　$Nd(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 催化体系所得聚乙炔的红外光谱

1. 30℃ 聚合 2 小时；
2. 0℃ 聚合 4 小时；

聚合条件：[Nd] = 5×10^{-3} 摩尔/毫升；Al/Nd = 3（克分子比）；甲苯.

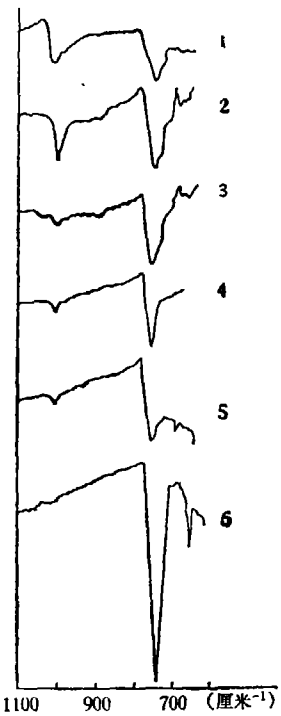


图 10　稀土聚乙炔的红外光谱

1. $Nd(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$-$AlEt_3$ 体系，40℃ 聚合；
2. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ 体系，30℃ 聚合；
3. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-丙酮体系，30℃ 聚合；
4. $Gd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204} 体系，30℃ 聚合；
5. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$-P_{204} 体系，30℃ 聚合；
6. $Nd(Naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系，0℃ 聚合.

稀土聚乙炔如同 $Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ 体系的聚乙炔一样，很易发生聚合物的顺/反热异构化，如图 11 所示. 随着聚乙炔薄膜所受的温度不断提高，反式含量不断增加，当加热到 180℃ 时，反式结构含量达 100%.

表 12　聚乙炔顺反异构化的速率（室温）

放置时间（小时） \ 催化体系	聚乙炔顺式含量（%）	
	$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$	$Nd(Naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$
0	90.2	94.4
48	87.9	—
240	79.1	—
360	—	90.6

对稀土聚乙炔进行热分析，用 CDR-1 型差动热分析仪在升温速度 80℃/分，走纸速度 20 毫米/分下得到 DSC 曲线见图 12，第一个放热峰是顺/反异构化所致，其最大值所对应的温度

为 155℃；第二个放热峰与结晶有关，其最大值所对应温度为 375℃，温度达 460℃ 时聚合物即发生热分解而出现了吸热峰.

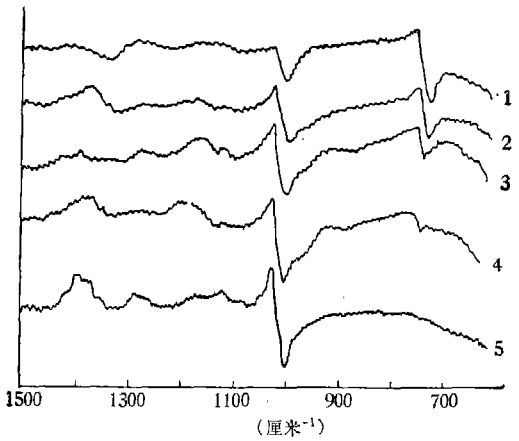


图 11 不同温度下聚乙炔的红外光谱

聚乙炔样品用 $Pr(Naph)_3$-$AlEt_3$ 催化体系制得，在不同温度下受热 20 分钟.
1. 45℃ (30.6% trans),
2. 80℃ (54.5% trans),
3. 120℃ (78.3% trans),
4. 150℃ (89.6% trans),
5. 180℃ (100% trans).

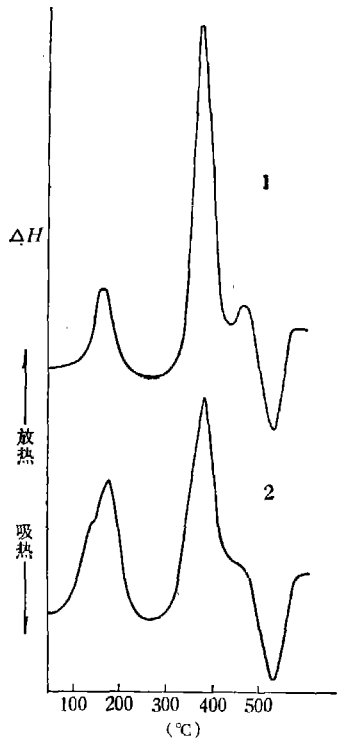


图 12 稀土聚乙炔的 DSC

1. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ 体系;
2. $Nd(NaPh)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系.

不同稀土元素体系聚乙炔的电阻率一般为 10^7 (欧·厘米)左右 (见表 13) 与其他催化体系顺式聚乙炔的值一致. 随着顺式含量增加，电阻率也有增大趋势 (表 14).

表 13 不同稀土体系聚乙炔的电阻率 $\times 10^{-7}$ (欧·厘米)

催化体系 \ Ln	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
$Ln(P_{204})_3$-$AlEt_3$	568	9.93	3.17	—	18.5	2.87	6.18	25.7	5.14
$Ln(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$	4300	223	—	6.75	0.4	—	—	1800	—

表 14 不同顺式含量聚乙炔的电阻率

cis%	$\rho \times 10^{-9}$ (欧·厘米)
57	4.7
69	6.6
76	13.0
85	23.0
93	28.0

环烷酸稀土和膦酸稀土盐体系聚乙炔的顺磁共振谱相同如图 13 所示，表明它们是含有～10^{17}spins/克不成对电子浓度的顺磁性聚合物.

对稀土聚乙炔进行X射线衍射分析，显示顺式含量达 95% 的环烷酸钕聚乙炔在布拉格角 $2\theta = 23.1°$处有一强而锐的反射，$Nd(P_{204})_3$ 体系聚乙炔则在 23.3° 处有相似反射（图 14），表明稀土聚乙炔系高结晶性的聚合物.

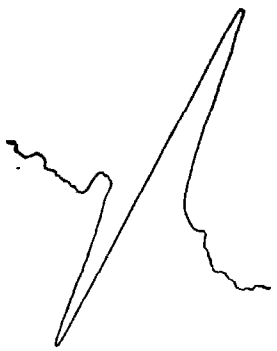


图 13　稀土聚乙炔的 ESR

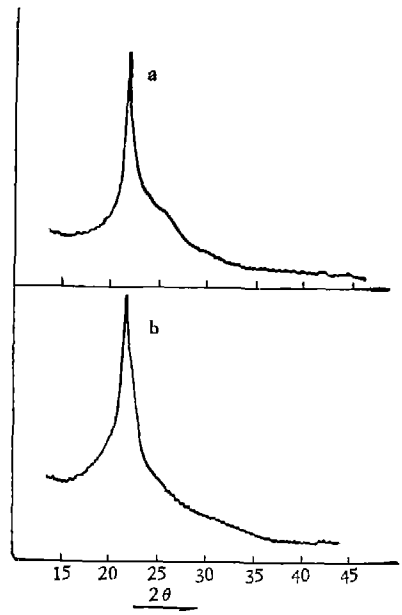


图 14　稀土聚乙炔的X衍射图

a. 95% 顺式聚乙炔 [$Nd(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系]，
b. ～85% 顺式聚乙炔 [$Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$ 体系].

图 15 是稀土聚乙炔的扫描电子显微放大约 4000 倍的照片. 图可清晰地看到稀土聚乙炔薄膜同样具有由许多微纤维集结的形貌.

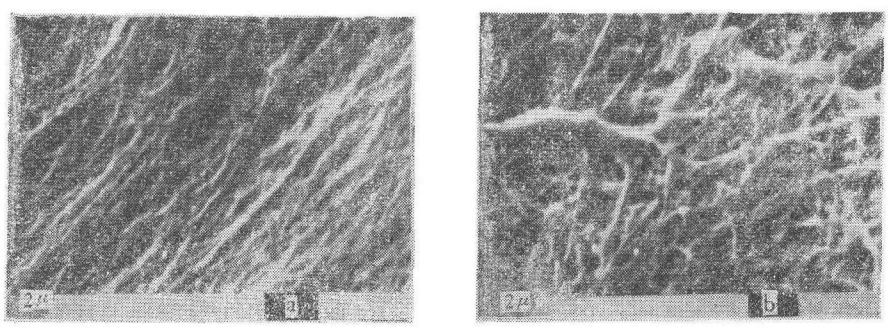


图 15　稀土聚乙炔的扫描电子显微图

a. $Nd(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$，Al/Nd = 3，30℃;
b. $Nd(P_{204})_3$-$AlEt_3$，Al/Nd = 5，30℃.

李玉良同志提供三异丙氧钕，林泽琛、万荣星同志和浙江大学材料系中心测试室的同志协助进行了聚乙炔的表征，在此一并致谢.

参 考 文 献

[1] 白川英树、山边时雄共编，《合成金属》，化学增刊，1980，87.
[2] Natta, G., Mazzanti, G. & Corradini, P., *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **25**(1958), 3.
[3] Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**(1974), 11—20.
[4] Hsu, S. L., Signorelli, J., Pez, G. P. & Baughman, R. H., *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 106.
[5] Luttinger, L. B., *J. Org. Chem.*, **27**(1962), 159.
[6] a. 沈之荃、龚仲元、仲崇祺、欧阳均，中国科学，**13**(1964)，8：1339.
b. 沈之荃，催化学报，**1**(1980)，15—25.
c. 沈之荃、宋襄玉、肖淑秀、杨吉坡、阚香兰，中国科学，1981，11：1340—1349.
[7] 欧阳均、沈之荃编《稀土催化合成橡胶文集》，科学出版社，1980，381 页，113 页.
[8] Mehrotra, R. C., & Batwara, J. M., *Inorganic Chem.*, **9**(1970), 2505—2510.