

常温下 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 引发 α -蒎烯阳离子聚合*

卢江 黎昱 张仁俊 邓云祥

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 研究了常温下 (25°C) $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 复合引发体系的 α -蒎烯聚合反应. 结果表明, 控制一定的引发剂浓度、 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比等条件, 即使温度高达室温仍可获得较高摩尔质量的固态树脂. $[\text{AlCl}_3] = 21.3 \text{ mmol/L}$, $[\text{Sb}]/[\text{Al}] = 1$ 时, 聚合物 M_n 可达到 810, 二聚体含量仅为 7%. 复合引发体系的聚合动力学研究表明该复合引发剂两组分相互作用产生了本质不同于 Lewis 阳离子引发剂活性种的新活性种.

关键词 α -蒎烯, 阳离子聚合, $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$

分类号 O 632

新引发剂 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 用于天然资源——松节油主要组分 α -蒎烯阳离子聚合反应, 获得了较高摩尔质量 ($M_n \geq 1000$), 低二聚体含量 ($\leq 5\%$) 的固态 α -蒎烯树脂^[1,2]. 但是聚合需要在较低温度 (如 -15°C) 下进行反应, 如果在室温也能获得较高摩尔质量的聚合物, 对工业化生产具有重要经济意义. 本文朝着这个目标, 进行了改变引发剂浓度及 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比等反应条件的探索, 结果在常温 25°C 下获得了较高摩尔质量的 α -蒎烯固态树脂, 并就 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 复合引发体系活性种本质这一重要命题作了进一步探讨.

1 实验部分

1.1 试剂

α -蒎烯的纯度 $\geq 98\%$, 使用前用 CaH_2 回流后减压蒸馏. AlCl_3 , SbCl_3 均为 Aldrich 产品, 其纯度均大于 99.99%, 直接使用. 甲苯, 苯为化学纯试剂, 按常规方法纯化, 使用前经 CaH_2 回流 2 h 以上新蒸.

1.2 聚合反应及产物表征

聚合反应在配有三通活塞的三角瓶中进行, 采用磁力搅拌, 恒温水浴控温, 反应前反应瓶在 N_2 气流下烘烤 5 min. 除作特别说明外, 聚合条件是: α -蒎烯浓度为 3.6 mmol/L , 甲苯作溶剂, 温度 25°C , 用甲醇终止反应. 单体转化率用气相色谱仪测定 (苯作内标). 产物洗净后, 低于 50°C 下真空除去溶剂及残余单体. 产物摩尔质量分布用 Tasco-Triro Tar-V GPC 仪测定 (柱: Shodex K-802, K-803, K-804, 流动相氯仿, 室温测定).

* 国家教委留学归国人员科研基金、国家自然科学基金和中山大学科学基金资助项目
收稿日期: 1995-03-02 卢江, 男, 33岁, 副教授

2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度的影响

固定 $[Sb]/[Al] = 0.5$, 改变引发剂浓度进行聚合反应. 其聚合时间 - 转化率曲线见图 1, 相应产物的 GPC 曲线见图 2.

图 1 不同引发剂浓度 α -萘烯聚合时间-转化率曲线
Fig. 1 Time-conversion curves for cationic polymerization of α -naphene with various initiator concentration

聚合条件: $[Sb]/[Al] = 0.5, 25^{\circ}C$, 甲苯溶剂

图 2 不同引发剂浓度 α -萘烯聚合产物 GPC 曲线
Fig. 2 GPC curves of α -naphene polymer obtained with various initiator concentration

聚合条件: $[Sb]/[Al] = 0.5, 25^{\circ}C$, 甲苯溶剂

文献 [3] 报道, 在 $-15^{\circ}C$ 下, 采用 $AlCl_3/SbCl_3$ 复合引发体系, $[AlCl_3] = 42.5 \text{ mmol/L}$, $[SbCl_3] = 21.3 \text{ mmol/L}$ 为最佳引发剂浓度. 但在 $25^{\circ}C$ 时, 若采用上述引发剂浓度, 则反应速度过快 (图 1 ●), 使反应热难于导出, 体系温度上升, 从而导致产物摩尔质量降低. 图 2 所示, 高分子量产物含量很低, 而二聚体含量高达 40% 以上, \bar{M}_n 为 350, 为可流动的粘稠液体.

为避免反应过快, 降低引发剂浓度, 当 $[AlCl_3]$ 降至 31.9 mmol/L 时, 聚合反应有所变缓 (图 1 ●), 所得产物摩尔质量分布也发生明显改变 (见图 2), \bar{M}_n 增至 650, 高摩尔质量产物含量显著增加, 二聚体含量降至 14.4%. 进一步降低引发剂浓度, 聚合反应随之进一步减慢. 但是, \bar{M}_n 并不是随引发剂浓度的降低而一直上升, 关系如图 3, 当 $[AlCl_3] = 21.3 \text{ mmol/L}$ 时, \bar{M}_n 达最大值 790, 二聚体含量降至最低 (7.5%), 若再将 $[AlCl_3]$ 降至 10.1 mmol/L , \bar{M}_n 反而下降二聚体含量略有上升. 其原因推测是 $AlCl_3/SbCl_3$ 复合体系中, 有二种活性中心, 一种是由 $AlCl_3$ 与体系中微量 H_2O 作用产生的质子 H^+ , 另一种是由 $AlCl_3$ 与 $SbCl_3$ 作用生成的非质子活性中心^[3]. H^+ 引发只能生成二、三聚体为主的低摩尔质量 α -萘烯树脂^[4]. 非 H^+ 活性中心不但活性高, 且能生成高摩尔质量的聚合物. 当引发剂 $AlCl_3, SbCl_3$ 浓度降至很低时, 如 $[AlCl_3] = 10.9 \text{ mmol/L}$, 体系中微量 H_2O 的影响变成不可忽略, 质子引发聚合的

产物比例增加,从而导致 M_n 下降.

图 3 引发剂浓度对 M_n 及二聚体含量的影响
Fig. 3 Effects of initiator concentration on M_n and dimer content

2.2 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比的影响

固定 $[\text{AlCl}_3] = 21.3 \text{ mmol/L}$, 改变 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比, 对 α -蒎烯聚合反应的影响如图 4 所示.

$[\text{Sb}]/[\text{Al}] = 0$, 即 AlCl_3 单独引发聚合反应时, 即使在 25°C 下, 聚合反应速度仍较低下, 反应 3 h 转化率仅为 15% (图 4, \square), 产物以二、三聚体为主, M_n 仅为 390, 二聚体含量 40%. 少量的 SbCl_5 ($[\text{Sb}]/[\text{Al}] = 0.1$) 与 AlCl_3 复合, 聚合反应显著加速 (图 4, \circ), 产物摩尔质量增大 ($M_n = 610$), 二聚体含量下降 (12%). 这结果与 -15°C 下的结果类似. 随着 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比增加, 聚合反应速度及产物摩尔质量均增加, 当 $[\text{Sb}]/[\text{Al}] = 1$ 时, 3 h 下 α -蒎烯转化率达 83%, M_n 增至 810, 二聚体降至 7%, 产物为一白色固体粉末. 可见, 控制引发剂浓度及 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比, 在较高温度 25°C 下也可获得低二聚体含量, 较高摩尔质量的固态 α -蒎烯树脂.

2.3 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5$ 相互作用讨论

前面讨论提到, 聚合体系中除 H^+ 引发活性中心存在外, 仍有由 AlCl_3 与 SbCl_5 相互作用形成的活性中心存在, 现就此问题作进一步讨论. 如图 5 所示, 首先在较低 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比 ($[\text{AlCl}_3] = 42.4 \text{ mmol/L}$, $[\text{SbCl}_5] = 2.1 \text{ mmol/L}$) 下进行聚合, 情形如图 5A 段, 虽然初始反应速率较快, 但转化率达 60% 左右后, 速率变小, 反应进行 2 h, 反应速率已很慢. 虽然

图 4 不同 $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ 比 α -蒎烯聚合时间-转化率曲线
Fig. 4 Time-conversion curves for cationic polymerization of α -pinene with various $[\text{Sb}]/[\text{Al}]$ ratio

图 5 添加 SbCl_5 对 α -蒎烯聚合的影响

Fig. 5 Effects of the addition of SbCl_5 on the polymerization of α -pinene

[AlCl₃] 较高,但 [Sb]/[Al] 比很低(仅为 1/20),所以体系中活性种数目不多,不足以引发单体 100% 转化.此时向体系中添加无引发活性的 SbCl₅ 后^[2],它与 AlCl₃ 相互作用,生成较高活性的非质子活性种,从而才使得反应加速直至转化率 100%,如图 5B 段所示.活性种的生成机理被认为是由 SbCl₅ 的未配电子对与 AlCl₃ 配位而形成 Sb⁺ 活性种^[3],有关 AlCl₃/SbCl₅ 活性种本质进一步研究正在进行之中.

参 考 文 献

- 1 邓云祥,林华玉,马卿云,等.新引发体系 AlCl₃ 活化剂 电子给体对 α -蒎烯聚合作用的研究.高等学校化学学报, 1991, 12(10): 1414
- 2 Higashimura T, Lu Jiang, Kamigaito M, et al. Cationic polymerization of α -pinene with binary catalyst AlCl₃/SbCl₅. Makromol Chem, 1992, 193 2311
- 3 邓云祥,林子浩,张仁俊,等. α -蒎烯正离子聚合引发体系 AlCl₃ 活化剂 电子给体特性研究.中山大学学报(自然科学版), 1993, 32(增刊): 123
- 4 Robert W J, Day A R. A study of the polymer of α - and β -pinene with Friedel-Crafts type catalysts. J Am Chem Soc, 1950, 72 1266

Cationic Polymerization of α -Pinene Initiated by AlCl₃/SbCl₅ at Ambient Temperature

Lu Jiang* Li Yu Zhang Renjun Deng Yunxiang

Abstract The polymerization of α -pinene initiated with AlCl₃/SbCl₅ was investigated at ambient temperature. The results showed that a solid resin with relatively high molecular weight, and low dimer content, was obtained by controlling polymerization conditions, such as initiator concentration and [Sb]/[Al] ratio even at a high temperature(25°C). When the [AlCl₃] = 21.3 mmol/L, [Sb]/[Al] = 1, the \bar{M}_n was up to 810 and the dimer content was only 7%. The initiating mechanism of the binary catalyst AlCl₃/SbCl₅ was also studied in terms of the effects of the addition of SbCl₅ on the polymerization kinetics. The results suggested that a new initiating species, being different from proton in nature, was generated from interaction of AlCl₃ and SbCl₅.

Keywords AlCl₃/SbCl₅, cationic polymerization, α -pinene

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275