

# SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub> 复合催化体系的 $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚反应性能研究<sup>\*</sup>

张仁俊 杨毅 邓云祥

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 研究了 SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub> 复合催化体系在不同催化剂浓度、配制方法、单体投料比和溶剂等条件下的  $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚行为, 并对共聚产物进行了表征. 结果表明该复合催化体系能大幅度地缩小  $\alpha$ -蒎烯与苯乙烯的活性差, 易于获得它们的共聚产物. 在甲苯、固体催化剂型和高苯乙烯投料比的条件下, 所得到的共聚产物的分子量较高. 考察了对苯乙烯的聚合作用, 结果表明该复合催化体系对苯乙烯的匹配性与  $\alpha$ -蒎烯不同.

**关键词** SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub> 复合催化体系,  $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚反应性能, 苯乙烯聚合  
**分类号** O 632

$\alpha$ -蒎烯是一种具有特殊结构, 潜在利用价值很高的天然单体; 苯乙烯是一种人工单体, 含苯基; 让它们进行共聚, 把天然与人工集于一体, 其理论意义和实际意义不言而喻<sup>[1]</sup>. 但这两种单体的聚合性能不同, 活性相差很大, 虽然关于它们共聚的研究开始于 50 年代, 且一直不断, 但仍然未能实现有效共聚<sup>[2,3]</sup>. 其关键是未找到一种适当的催化体系. 最近开发成功一种复合催化剂体系 (SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub> 电子给体) 可使有“难聚单体”之称的  $\alpha$ -蒎烯易于聚合, 高收率地获得高软化点树脂<sup>[4]</sup>, 并可对聚合进行微观控制<sup>[5,6]</sup>. 本文旨在研究该催化体系用于  $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚的性能及其基本依据, 作了动力学和反应条件等影响因素的考察. 还考察了苯乙烯均聚反应.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\alpha$ -蒎烯、溶剂、AlCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、苯甲酸乙酯 (简称 EB) 等同文献<sup>[4]</sup>. 苯乙烯为分析纯试剂, 经纯化和加 Ca H<sub>2</sub> 蒸馏. SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub> 溶液的配制方法同文献<sup>[5]</sup>.

### 1.2 共聚反应及产物表征

共聚反应操作及产物处理方法同文献<sup>[3]</sup>. 分子量及分子量分布用 WATER 209 HPLC 仪测定, 溶剂为 THF. JEOL FX-90 Q 仪, NICO LET 5 DX-FT 仪.

## 2 结果与讨论

\* 国家自然科学基金 (29474184) 和广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-10-09 张仁俊, 男, 35 岁, 讲师

## 2.1 苯乙烯均聚

### 2.1.1 苯乙烯均聚与 $\alpha$ -蒎烯均聚比较

$SbCl_3 / AlCl_3$  复合催化体系用于  $\alpha$ -蒎烯均聚时具有优秀性能<sup>[4]</sup>, 对其用于苯乙烯均聚的性能研究同样有着重要意义. 图 1 为一组苯乙烯聚合转化率-时间曲线. 用单独  $SbCl_3$  时几乎没有活性, 用单独  $AlCl_3$  时活性较高, 而用  $SbCl_3 / AlCl_3$  复合催化体系时活性比  $AlCl_3$  更高, 这种情况与  $\alpha$ -蒎烯聚合时相似<sup>[7]</sup>. 不同的是苯乙烯聚合中  $SbCl_3 / AlCl_3$  与  $AlCl_3$  之间的活性差别小于在  $\alpha$ -蒎烯聚合时的活性差别; 在  $SbCl_3 / AlCl_3$  体系中加入少量电子给体 EB 时, 催化剂活性明显下降, 甚至低于  $AlCl_3$ .

上述差异同样反映在聚合物上, 见表 1. 复合催化剂  $SbCl_3 / AlCl_3$  比之单独  $AlCl_3$ , 产物分子量提高抑或降低, 取决于  $[Sb] / [Al]$  比: 当  $[Sb] / [Al]$  为 0.50 时, 分子量明显提高,  $\bar{M}_n$  提高约 23%;  $[Sb] / [Al]$  比为 0.25, 0.33 时几乎不变;  $[Sb] / [Al]$  为 1.0 时反而降低了近 30%. 明显与  $\alpha$ -蒎烯聚合不同, 后者在上述  $[Sb] / [Al]$  比范围内, 比之单独  $AlCl_3$ , 不论是聚合活性还是分子量均大幅度提高. 更特殊的是 EB 的加入使分子量显著降低 ( $\alpha$ -蒎烯则是明显提高<sup>[4,7]</sup>). 这些结果表明,  $SbCl_3 / AlCl_3$  复合催化体系与  $\alpha$ -蒎烯和苯乙烯匹配程度各不相同, 控制聚合过程的因素也不同.

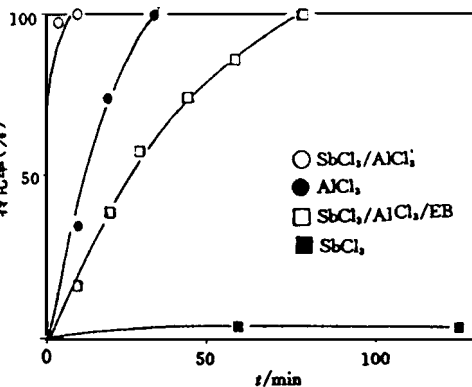


图 1 复合催化剂的苯乙烯聚合转化率-时间曲线

聚合条件:  $[AlCl_3] = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[M] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[Sb] / [Al] = 0.5$

$[EB] = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = -10^\circ\text{C}$

溶剂: 甲苯

表 1  $SbCl_3 / AlCl_3$  复合催化剂的苯乙烯均聚产物

催化体系	$[Sb] / [Al]$	转化率 (%)	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
$SbCl_3$	—	4.0	—	—	—
$AlCl_3$	0	100	3960	1420	2.79
$SbCl_3 / AlCl_3$	0.25	100	4010	1440	2.79
$SbCl_3 / AlCl_3$	0.33	100	3410	1310	2.60
$SbCl_3 / AlCl_3$	0.50	100	5220	1870	2.79
$SbCl_3 / AlCl_3$	1.00	100	2190	1020	2.14
$SbCl_3 / AlCl_3 / EB$	0.25	100	3200	1050	3.05

聚合条件同图 1

### 2.1.2 催化剂浓度对聚合反应的影响 用不同浓度的同一 $[Sb] / [Al]$ 比的复合催化剂

时的苯乙烯聚合速率随催化剂浓度增加而加快, 还有① [单体] / [催化剂] 比不能太大, 超过某一上限时, 聚合反应不能完全; ② 苯乙烯聚合速率与催化剂浓度不成简单比例关系. 为了阐明这些特性的本质, 进而考察了不同催化剂浓度下的聚合产物的分子量. 结果列于表 2.

表 2 不同催化剂浓度下的苯乙烯聚合产物分子量

催化剂浓度 <sup>①</sup> ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	转化率 (%)	完成反应时间 (min)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
5	90	170	1610	4310	2.68
10	100	60	1620	4270	2.64
15	100	53	1710	4850	2.84
20	100	45	1720	4710	2.74
25	100	5	1870	5220	2.79

① 为  $\text{AlCl}_3$  组分浓度, 下同. 聚合条件同图 1

表 2 的结果表明, 在设定的浓度范围 ( $5 \sim 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 内, 不但聚合物产物分子量变化很小, 分子量分布变化也很小. 这就说明苯乙烯聚合过程中的链增长、链转移和链终止反应依然与  $\alpha$ -蒎烯聚合一样, 主要决定于  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{SbCl}_5$  反应生成的活性种的性质, 而与活性种浓度没有直接关系. 但如前<sup>[5,8]</sup>指出, 若复合催化剂浓度过低 (如为  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 将无法完全抑制体系中的质子引发, 将导致分子量下降.

$\text{SbCl}_5 / \text{AlCl}_3$  复合催化剂可通过不同的配制方法, 配制成固体剂型和溶液剂型<sup>[5]</sup>. 聚合中当采用固体剂型时, 活性种逐步渗出并引发单体聚合, 聚合反应显得平缓; 当采用溶液剂型时, 活性种同时参与反应, 聚合反应显得剧烈得多. 为了进一步论证前面对表 2 结果的分析, 本文用上述两种剂型的催化剂进行了苯乙烯聚合, 结果如图 2 所示, 与所预料吻合. 固体剂型和溶液剂型催化剂的产物分子量分别为 1710 和 1090, 说明反应剧烈是导致分子量下降的原因.

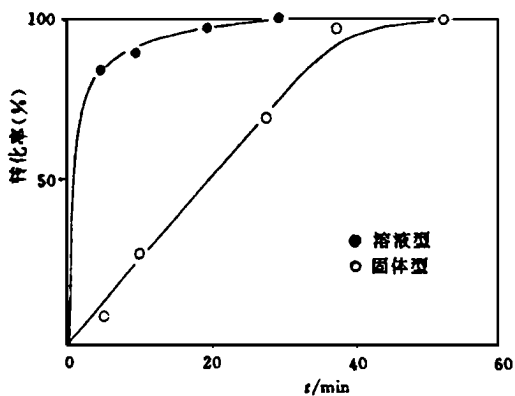


图 2 不同复合催化剂型对苯乙烯聚合反应的影响  
聚合条件同图 1

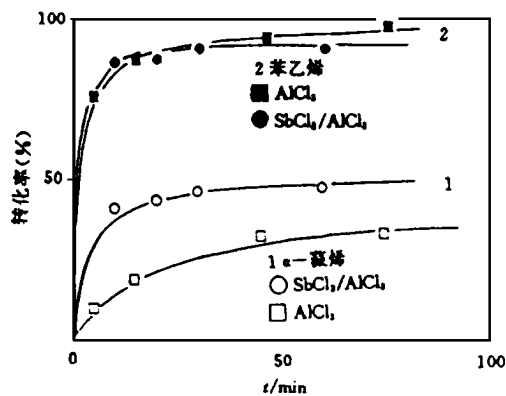


图 3 复合催化剂共聚体系各共聚单体的转化率 - 时间曲线

聚合条件:  $[\text{AlCl}_3] = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其余同表 4.

## 2.2 $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚作用

2.2.1 共聚单体对的转化率-时间曲线 前述  $\text{SbCl}_5 / \text{AlCl}_3$  复合催化剂对苯乙烯和  $\alpha$ -蒎烯均聚既有相同又有不同, 而聚合产物对  $[\text{Sb}] / [\text{Al}]$  比变化的响应几乎完全不同. 说明该复合催化剂可以改变苯乙烯和  $\alpha$ -蒎烯的聚合活性差别, 有利于实现有效共聚. 图 3 为采用  $\text{SbCl}_5 / \text{AlCl}_3$  复合催化剂进行  $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚时单体对的转化率-时间曲线图, 为了便于比较, 加上了单独  $\text{AlCl}_3$  时的结果. 如图 3 所示,  $\text{SbCl}_5 / \text{AlCl}_3$  复合催化剂的特性在共聚体系中保持着, 苯乙烯的聚合活性与  $\text{AlCl}_3$  时相比无大差别;  $\alpha$ -蒎烯却不同, 活性有较大提高, 缩小了与苯乙烯的活性差. 表现出明显的共聚现象.

2.2.2 共聚产物表征 为了证明实现了共聚, 进行了共聚产物的溶解性试验和 IR  $^1\text{H}$  NMR 表征. 试验表明, 所得共聚产物的溶解性与各自的均聚物不同, 如表 3. 共聚体完全溶于丙酮, 表明原仅部分溶于丙酮的聚  $\alpha$ -蒎烯链上有了能溶于丙酮的聚苯乙烯链节或链段; 环己烷中溶解性的变化情况亦然; 同理, 在庚烷中的部分溶解, 是由于不溶于庚烷的聚苯乙烯链上增加了溶于庚烷的聚  $\alpha$ -蒎烯链节或链段. 把共聚物用庚烷分离出溶解和不溶解两部分, 作 IR 分析, 也证明是  $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯的共聚物. 溶于庚烷部分, 在  $700 \text{ p}^{-1}$ ,  $758 \text{ p}^{-1}$  和  $1494 \text{ p}^{-1}$ ,  $1601 \text{ p}^{-1}$  处出现明显的苯基特征吸收峰; 并在  $1383 \text{ p}^{-1}$  和  $2956 \text{ p}^{-1}$  处出现强聚  $\alpha$ -蒎烯特征吸收峰. 不溶于庚烷部分, 除聚苯乙烯的特征峰外, 在  $1368 \text{ p}^{-1}$ ,  $2955 \text{ p}^{-1}$  和  $2869 \text{ p}^{-1}$  处出现明显的聚  $\alpha$ -蒎烯特征吸收.

表 3  $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚产物的溶解性

溶 剂	聚 $\alpha$ -蒎烯	聚苯乙烯	$\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚体
庚烷	溶解	不溶解	部分溶解
丙酮	部分溶解	溶解	溶解
环己烷	部分溶解	溶解	溶解

图 4 为共聚产物的  $^1\text{H}$  NMR 图. 在  $\delta \approx 7$  ppm 左右的苯基特征吸收及  $\delta = 0.9 \sim 1.25$  ppm 的偕二甲基和  $\delta = 5 \sim 6$  ppm 的  $\alpha$ -蒎烯链节的环内双键特征峰, 也证明样品含  $\alpha$ -蒎烯 / 苯乙烯共聚体. 此外, 参照文献<sup>[9]</sup>采用微臭氧化-薄层层析法对共聚产物进行分离, 确实得到  $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚体.

### 2.2.3 反应条件对共聚反应的影响

(1) 催化剂浓度和外加 EB 的影响. 转化率-时间曲线测定表明, 随着催化剂浓度的提高, 两单体的聚合速率都增大, 但  $\alpha$ -蒎烯的增幅比苯乙烯大. 例如在表 4 反应条件下, 催化剂浓度由 25 增到  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\alpha$ -蒎烯转化率

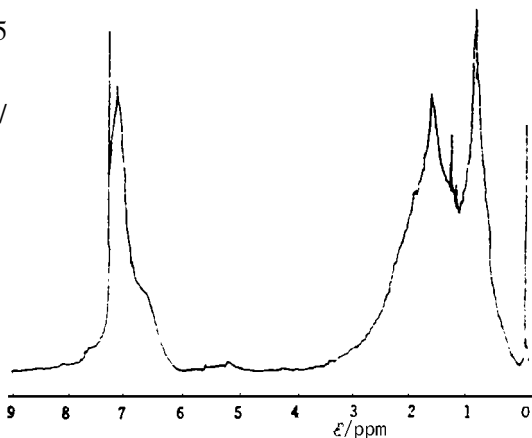


图 4  $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚产物的  $^1\text{H}$  NMR 图

由 48% 增大至 72%, 相对增幅为 50%; 苯乙烯由 92% 增至 96.6%, 相对增幅仅为 4%. 就是说提高催化剂的浓度有利于共聚物中  $\alpha$ -蒎烯单体组分的提高. 外加 EB 的情况相反, 两

单体的聚合速率均降低, 且降幅接近. 但对共聚物分子量而言, 影响都很小. 表 4 为一组代表性的结果.

表 4 催化剂浓度和外加 EB 对共聚反应的影响

催化剂	催化剂浓度 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	转化率 (%)		共聚产物	
		$\alpha$ -蒎烯	苯乙烯	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
SbCl <sub>3</sub> / AlCl <sub>3</sub>	25	48	92	1230	2370
SbCl <sub>3</sub> / AlCl <sub>3</sub>	50	72	96	1130	2200
SbCl <sub>3</sub> / AlCl <sub>3</sub> / EB	50	45	72	1200	2430

聚合条件:  $[M] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$      $[Sb] / [Al] = 0.5$      $T = -10^\circ\text{C}$     溶剂: 甲苯  
 $[\alpha\text{-蒎烯}]_0 / [\text{苯乙烯}]_0 = 50/50$      $[EB] = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$     聚合时间: 50 min

(2) 溶剂性质的影响. 考察了极性和性质不同的 4 种溶剂, 结果与  $\alpha$ -蒎烯均聚相同, 其中甲苯的效果最佳, 见表 5.

表 5 不同溶剂中的共聚结果

溶 剂	介电常数	共 聚 产 物		
		收 率 (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
四氯化碳	2.20	90.4	990	2100
正庚烷	1.92	92.5	1050	2250
氯仿	4.81	85.9	1010	1890
甲苯	2.38	92.8	1120	2200

聚合条件:  $[I] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[M] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[Sb] / [Al] = 0.5$ ;  
 $T = -10^\circ\text{C}$ . 溶剂: 甲苯

(3) 复合催化剂型对共聚反应的影响. 如前所述, 用不同配制方法可获得固体型和溶液型两种复合催化剂型, 它们用于共聚反应, 如同用于苯乙烯均聚, 性能彼此有所不同, 见表 6. 可见固体型比溶液型略优, 分子量较高, 收率也稍高, 这依然是反应剧烈程度不同造成的.

(4) 投料比对共聚反应的影响.  $\alpha$ -蒎烯/苯乙烯共聚体系有些特殊, 为使用单独 AlCl<sub>3</sub> 为催化剂时, 苯乙烯既是共聚单体又是共催化剂<sup>[3]</sup>. 复合催化剂条件下有类似表现, 见表 7. 在其他条件相同的情况下, 反应 20 min 的  $\alpha$ -蒎烯转化率随苯乙烯组分比的增加而增加, 表现出明显的活化作用, 同时共聚产物分子量显著提高, 但分布变宽.

表 6 不同 SbCl<sub>3</sub> / AlCl<sub>3</sub>

复合催化剂型的共聚结果

剂 型	收率 (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
固体粉末	92.8	1120	2200	2.98
溶液 (甲苯)	90.8	970	1710	1.76

聚合条件同表 5

表 7 投料比对共聚反应的影响

投料比 ( $\alpha$ -蒎烯: 苯乙烯)	$\alpha$ -蒎烯 转化率 (%)	共聚产物		
		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
25: 75	91	1390	3550	2.55
50: 50	58	1120	2200	1.98
75: 25	52	850	1360	1.60

聚合条件:  $[I] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = -10^\circ\text{C}$   
 反应时间: 20 min    溶剂: 甲苯

## 参 考 文 献

- 1 Manjula S, Pillai C K S. Naturally occurring organic bio- monomer as possible future sources for polymers. *Polymer News*, 1987, 12: 359
- 2 Khan R A, Yousufzai A H K, Jeelani H A, et al. Copolymers from  $\alpha$ - pinene. 2. *J Macromol Sci Chem*, 1985, A22 ( 12): 1673
- 3 卢江, 王力昌, 邓云祥, 等.  $\alpha$ -蒎烯阳离子共聚的研究. *石油化工*, 1991, 20 ( 7): 469
- 4 邓云祥, 林华玉, 东村敏延. 新引发体系  $\text{AlCl}_3$  活化剂 电子给体对  $\alpha$ -蒎烯聚合作用的研究 (I). *高等学校化学学报*, 1991, 12 ( 10): 1414
- 5 邓云祥, 林子浩, 张仁俊, 等.  $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合新引发体系特性研究. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1993, 32 (增刊): 123
- 6 Higashimura T, Lu Jiang, Kamigaito M, et al. Cationic polymerization of  $\alpha$ - pinene with binary catalyst  $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ . *Makromol Chem*, 1992, 193: 3441
- 7 邓云祥, 张仁俊, 卢江, 等. 新引发剂体系  $\text{AlCl}_3$  活化剂 电子给体对  $\alpha$ -蒎烯聚合作用的研究 (III). *高等学校化学学报*, 1993, 14 ( 1): 130
- 8 卢江, 邓云祥, 东村敏延. 新催化剂  $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$  引发  $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合反应. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1993, 32 (增刊): 130
- 9 邓云祥, 彭超盼, 刘平, 等.  $\alpha$ -蒎烯 苯乙烯共聚产物微臭化-薄层层析分离研究. *高等学校化学学报*, 1995, 16 ( 8): 1306

## Studies on the Characteristics of Copolymerization of $\alpha$ - Pinene and Styrene with the Catalyst System $\text{SbCl}_3/\text{AlCl}_3$

Zhang Renjun\*      Yang Yi      Deng Yunxiang

**Abstract** The characteristics of copolymerization of  $\alpha$ - pinene and styrene with the catalyst system  $\text{SbCl}_3/\text{AlCl}_3$  have been investigated. The characteristics were effected in changing the concentrations and the preparation methods of catalyst, feeding monomer ratio and solvent. And the copolymerization products were determined. The results have shown that the activity ratio between styrene and  $\alpha$ - pinene was reduced greatly and the copolymerization products were obtained with this catalyst system. The molecular weight of copolymerization products was higher in the toluene, high feeding ratio of styrene and with solid type catalyst than in other conditions. The characteristics of polymerization of styrene with this catalyst system have been also investigated. The results have shown that the characteristics of this catalyst system for polymerization of styrene were different from those of for polymerization of  $\alpha$ - pinene.

**Keywords** catalyst system  $\text{SbCl}_3/\text{AlCl}_3$ , characteristics of copolymerization of  $\alpha$ - pinene and styrene, polymerization of styrene

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275