

# $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$ 引发 $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合\*

廖爱德 卢江 徐文烈 邓云祥  
(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 考察了  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  引发体系的  $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合反应行为. 结果表明,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  单独不能引发  $\alpha$ -蒎烯聚合, 与  $t\text{-BuCl}$  复合后才具有引发活性. 其引发活性随  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  的不同而变化, 质谱分析表明  $\alpha$ -蒎烯聚合产物中存在  $t\text{-BuCl}$  残基  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , 证明  $t\text{-BuCl}$  参与了链的引发反应. 进一步实验还表明,  $t\text{-BuCl}$  与  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  相互作用除生成活性物质  $\text{Bu}^\oplus\text{AlEt}_2\text{Cl}_2^\ominus$  外, 还有烷基化的产物  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  生成. 聚合反应条件及引发剂加料方式对  $\alpha$ -蒎烯转化率及聚合产物组成都有影响.

**关键词**  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $t\text{-BuCl}$ ,  $\alpha$ -蒎烯, 阳离子型聚合

**分类号** O621.5

$\alpha$ -蒎烯由于其双键位于环内, 聚合活性较低, 一直被视为难聚单体, 有关研究报导甚少. 近年来, 我们在用于合成高分子量蒎烯树脂的引发剂开发方面取得了进展<sup>[1~3]</sup>, 但对各类引发体系的作用机理及  $\alpha$ -蒎烯聚合过程的了解尚不够深入. 本文选用  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  这一均相引发体系, 引发  $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合反应. 研究了聚合反应动力学, 各种反应条件(温度, 溶剂, 引发剂浓度等)对聚合反应的影响. 讨论了  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  引发下,  $\alpha$ -蒎烯的聚合行为. 也同时探讨了  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  与  $t\text{-BuCl}$  之间的相互作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

$\alpha$ -蒎烯: 纯度  $\geq 99\%$ ;  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ : 上海化工研究院产品, 纯度约  $98\%$ ;  $t\text{-BuCl}$ : AR, 使用前重蒸; 庚烷、甲苯、二氯乙烷等溶剂按常规方法纯化, 使用前用金属钠回流后蒸馏.

收稿日期: 1993-04-15

\* 国家自然科学基金资助项目

## 1.2 聚合反应

仪器是一个带有三通活塞的、经严格干燥及除氧的三角锥瓶,聚合反应在氮气气氛中采用磁力搅拌.聚合反应到达预定时间后加入终止剂,产物洗净后真空蒸馏除去溶剂和未反应的单体.

## 1.3 分析测试

单体转化率用 102G 气相色谱仪测定;产物分子量分布用美国 Varian - 5000HPLC 仪;质谱用英国 VG2AB - HS 仪测定.

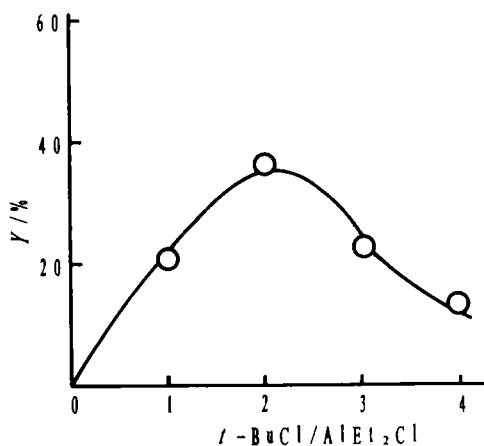


图 1  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  摩尔比对单体转化率 (Y) 的影响

Fig. 1 The effect of  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  mole ratio on the conversion of  $\alpha\text{-pinene}$

聚合条件:  $[\alpha\text{-pinene}] = 3.15\text{mol/L}$ ,  $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 0.12\text{mol/L}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $T = 1\text{h}$   
溶剂: 甲苯

## 2 结果与讨论

### 2.1 $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 比的影响

如图 1 所示,在实验条件下,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  单独不能引发  $\alpha\text{-蒎烯}$  阳离子聚合,与  $t\text{-BuCl}$  复合后才具有引发活性,活性随  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  比增大而增加.当  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} = 2$  时,  $\alpha\text{-蒎烯}$  转化率达到最大值.但当  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} > 2$  时引发活性下降. Kennedy<sup>(4)</sup> 曾用同样引发剂引发苯乙烯聚合,引发活性随  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  比增大而增大到最大值后保持不变,而  $\alpha\text{-蒎烯}$  聚合体系中为何出现了不同的现象,其原因有待进一步研究.

$t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  比对产物组成,即产物中二、三、四聚体相对含量也有影响,结果如表 1.

表 1  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  比对  $\alpha\text{-蒎烯}$  聚合产物组成的影响

Tab. 1 The effect of  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  ratio on the composition of the products

聚合度 (n)	$t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$			
	1	2	3	4
2	59.2	43.4	73.6	76.7
3	26.7	32.1	19.4	21.3
$\geq 4$	14.1	24.5	7.0	0

聚合条件同图 1

当  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} \leq 2$  时,随着  $t\text{-BuCl}$  用量增加,产物中二聚体含量下降,而三、四聚体含量上升.当  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} > 2$  时,则随着  $t\text{-BuCl}$  用量增加,产物中二聚体含量上升,三、四聚体含量下降.

总体上看,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  引发  $\alpha\text{-蒎烯}$  所得聚合产物是以二、三聚体为主的低聚

物. 这与一般路易斯酸体系<sup>[1,3]</sup>相似.

### 2.2 聚合条件的影响

分别考察了催化剂浓度( $c$ ), 温度( $t$ ), 单体浓度( $c_M$ ), 溶剂, 产率( $Y$ )和聚合物组成( $P$ )等聚合条件对聚合反应的影响, 结果见表 2.

表 2 聚合条件对  $\alpha$ -蒎烯聚合的影响

Tab. 2 The effects of polymerization conditions on  $\alpha$ -pinene

$c/$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$t/$ $^{\circ}\text{C}$	$c_M/$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	溶剂	$Y/$ %	$P/\%$		
					$n=2$	$n=3$	$n \geq 4$
6.0	20	3.15	庚烷	10.9	63.4	18.9	16.7
18.0	20	3.15	庚烷	25.6	47.9	18.0	29.1
29.9	20	3.15	庚烷	47.4	51.5	28.0	30.5
12.0	-15	3.15	庚烷	7.0	20.0	3.9	76.1
12.0	0	3.15	庚烷	10.1	34.5	11.8	53.7
12.0	40	3.15	庚烷	16.3	59.5	18.1	22.4
12.0	0	3.15	甲苯	26.0	37.9	47.9	14.2
12.0	0	3.15	二氯甲烷	34.9	92.4	3.5	4.1
12.0	20	1.5	庚烷	8.5			
12.0	20	2.1	庚烷	9.3			
12.0	20	4.7	庚烷	9.3			

$t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} = 1 : 1$

随着催化剂浓度增加, 单体转化率增加, 而产物组成的变化较为复杂. 聚合温度增加, 单体转化率上升, 产物中 2,3 聚体含量上升, 而 4 以上聚体含量下降. 随着所用的庚烷、甲苯、二氯甲烷 3 种溶剂极性的增加, 单体转化率增加, 而且溶剂极性明显地影响了产物的组成. 值得注意的是采用强极性的二氯甲烷时, 产物中二聚体含量高达 92.4%, 这对选择性合成  $\alpha$ -蒎烯二聚体可提供重要参考. 单体浓度对单体转化率的影响不大.

### 2.3 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$ 催化体系引发的机理讨论

$\alpha$ -蒎烯在  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  作用下能很快发生聚合反应, 单体转化率在短时间内 (约 10min) 达到平衡, 表明聚合反应已终止. 此时向体系内加入与初始等量的  $t\text{-BuCl}$ , 聚合反应又重新开始 (图 2), 表明添加  $t\text{-}$

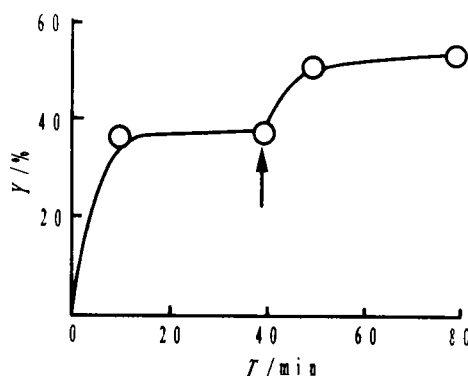
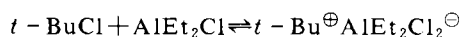


图 2 反应途中添加  $t\text{-BuCl}$  对  $\alpha$ -Pinene 聚合的影响  
 Fig. 2 The effect of addition of  $t\text{-BuCl}$  on polymerization of  $\alpha$ -pinene  
 聚合条件:  $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = [t\text{-BuCl}] = 0.12 \text{mol/L}$ ,  $t = 0^{\circ}\text{C}$   
 ↑ 处为添加  $t\text{-BuCl}$

BuCl 前, 体系中仍存在  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  和其他具有催化活性的物质, 但  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  单独无引发活性 (图 1), 不能引发  $\alpha$ -蒎烯聚合, 添加  $t\text{-BuCl}$  后, 重新生成引发活性中心  $t\text{-Bu}^\oplus$ . 引发  $\alpha$ -蒎烯聚合:



即  $t\text{-BuCl}$  参与链的引发反应. 要说明的是:  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  与  $t\text{-BuCl}$  之间除了上述平衡反应外, 仍有其他平衡反应, 将在后面讨论. 图 3 是  $\alpha$ -蒎烯聚合产物的质谱图, 其中  $m/e=58, 193, 329$  分别对应于  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{-}(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2$ , ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  为  $\alpha$ -蒎烯单体). 表明聚合物链中含有  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  基团, 证实上述  $t\text{-BuCl}$  参与链引发反应的结论.

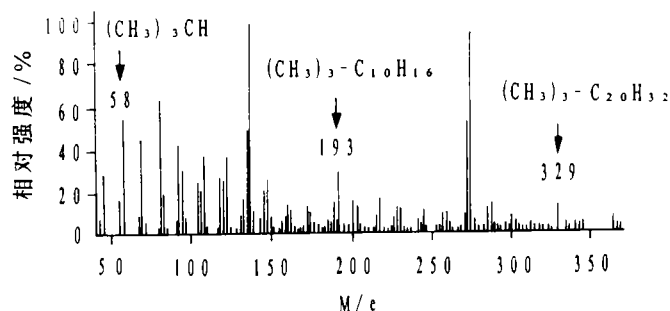


图 3  $\text{AlEtCl}_2/t\text{-BuCl}$  催化下  $\alpha$ -蒎烯聚合产物质谱图

Fig. 3 The MS spectrum of  $\alpha$ -pinene oligomer obtained by  $\text{AlEtCl}_2/t\text{-BuCl}$

在聚合反应实验中我们观察到, 当反应到一定时间, 趋于平衡时, 体系从原来的均相变为二相, 有油状异相物生成, 将此油状物注入  $\alpha$ -蒎烯单体中, 而在较高温度下 ( $60^\circ\text{C}$ ) 发现其有催化活性, 反应动力学曲线如图 4, 这一现象可能由于以下的烷基化反应:

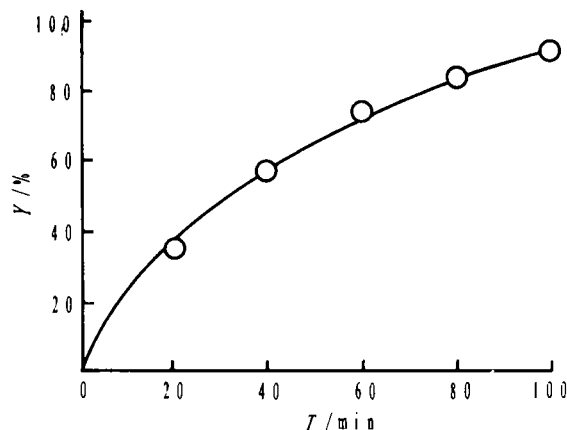


图 4  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  与  $t\text{-BuCl}$  烷基化产物引发  $\alpha$ -蒎烯聚合 ( $60^\circ\text{C}$ )

Fig. 4 The polymerization of  $\alpha$ -pinene initiated by the products of alkylation between  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  and  $t\text{-BuCl}$

生成的  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , 它们虽然在常温下对  $\alpha$ -蒎烯聚合催化活性较低, 但在高温 ( $60^\circ\text{C}$ ) 下, 不需要加入  $t\text{-BuCl}$  仍具有一定活性. 从反应动力学曲线(图 4)看与  $\text{AlCl}_3$  体系相似由此推测油状物不可能是纯的  $\text{AlEtCl}_2$ , 而是  $\text{AlEtCl}_2$  和  $\text{AlCl}_3$  的混合物.

#### 2.4 催化剂加料方式的影响

如图 5, 催化剂加料方式对聚合反应有影响, 相同量催化剂分批加入时, 其最终单体转化率 ( $Y$ ) 要高于一次性加入的加料方式. 加料方式对产物组成的影响如表 3.

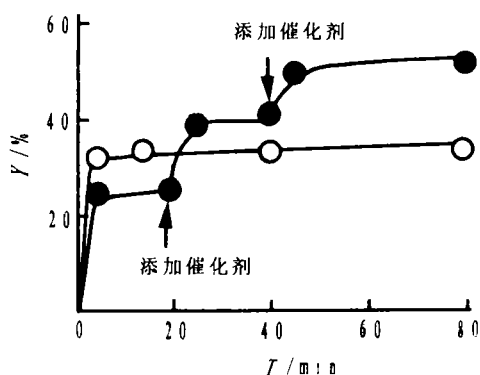


图 5 催化剂加料方式对  $\alpha$ -蒎烯聚合的影响

Fig. 5 The effects of adding methods of catalyst on the polymerization of  $\alpha$ -pinene

○: 催化剂一次加入 ●: 催化剂分 3 批加入

聚合条件:  $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = [t\text{-BuCl}] = 0.12\text{mol/L}$ ; 其它同图 1

表 3 催化剂加料方式对  $\alpha$ -蒎烯聚合影响

Tab. 3 The effects of adding methods of catalyst on the polymerization of  $\alpha$ -pinene

催化剂 加入次数	$Y/\%$	$P/\%$		
		$n=2$	$n=3$	$n \geq 4$
1	33.8	45.2	16.8	38.0
3	51.5	41.7	29.6	28.7

聚合条件同图 5

#### 参 考 文 献

- 1 邓云祥, 林华玉等. 高等学校化学学报, 1991, 12(10): 1414~1419
- 2 邓云祥, 林华玉等. 高等学校化学学报, 1991, 12(11), 1588~1594
- 3 东村敏延, 卢江, 邓云祥等. Makromol Chem, 1992, 193: 2311~2321
- 4 Kennedy J P, Macromol J. Sci - Chem, 1969, A3(5): 861~883

## The Cationic Polymerization of $\alpha$ -Pinene with $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$ Catalyst

Liao Aide\*    Lu Jiang    Xu Wentie    Deng Yunxiang

**Abstract** The cationic polymerization of  $\alpha$ -pinene with  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$  catalyst was investigated. The results showed that  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  alone could not polymerize the  $\alpha$ -pinene, but could induce the polymerization of  $\alpha$ -pinene by addition of  $t\text{-BuCl}$ . The catalytic activity increased with the increasing  $t\text{-BuCl}$  when  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} < 2$  and decreased with the increase of  $t\text{-BuCl}$  when  $t\text{-BuCl}/\text{AlEt}_2\text{Cl} > 2$ . The mass spectrum of the product demonstrated that the  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  group existed in the molecular chain of the polymerization products, suggesting that the  $t\text{-BuCl}$  was involved in the initiation reaction. Studies on the initiator also showed that the alkylation between  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  and  $t\text{-BuCl}$  occurred during the polymerization.

**keywords**  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $t\text{-BuCl}$ ,  $\alpha$ -pinene, cationic polymerization

---

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275