

芳烃络合物引发 α -蒎烯正离子聚合的研究*

张维邦 卢江 邓云祥
(化学系)

摘 要

本文第一次把芳烃络合物作为引发剂用于 α -蒎烯的阳离子聚合,与路易斯酸比较,芳烃络合物对 α -蒎烯阳离子聚合反应是一种更有效的引发剂。研究了引发剂浓度、单体浓度和溶剂的性质对聚合产率、产物的分子量和分子量分布的影响。

关键词 芳烃络合物, α -蒎烯, 阳离子聚合

由于 α -蒎烯的双键位于双环内,属于难聚合的单体^[1]。 α -蒎烯聚合反应一般以路易斯酸如三氯化铝作为催化剂进行正离子聚合,所得树脂软化点为90°C^[2]。这种引发体系,在生产中存在引发效率低,后处理困难等问题。

三氯化铝与芳烃的络合物的结构和性质曾经进行了广泛的研究^[3-6]。但芳烃络合物作为引发剂用于 α -蒎烯聚合尚未见报道。本文用芳烃络合物作为引发剂,进行 α -蒎烯阳离子聚合,就其引发活性,各种因素对反应产物的分子量和分子量分布的影响进行了研究,并与三氯化铝引发体系做了比较,对影响树脂产率及分子量的一些问题进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂

α -蒎烯,广东德庆化工厂生产,纯度98%以上,经4 Å分子筛干燥;甲苯、苯、氯苯、二氯乙烷、庚烷均为C.P级试剂,经浓硫酸洗涤,氯化钙干燥,金属钠回流后蒸馏,再用4 Å分子筛干燥;无水三氯化铝(C·P)直接使用。

1.2 芳烃络合物引发剂的制备

向80°C的无水三氯化铝和甲苯的混合液通入HCl气体,在恒温搅拌下反应1小时,静置分层,下层棕色油状物即为芳烃络合物,分离备用。产物用灼烧法测定含三氯化铝0.32g/ml。

1.3 聚合反应

反应瓶经严格干燥,通氮,抽真空除氧,定量加入单体、溶液、引发剂(用芳烃络合物中所含三氯化铝量占单体的摩尔百分数表示引发剂浓度),在氮气气氛中进行聚合反应。反应过程中,定时取样,气相色谱分析不同反应时间残留单体的含量。

本文1988年11月8日收到

* 国家自然科学基金资助项目, 87届本科毕业生李少锡参加部分实验工作

1.4 产物后处理

聚合反应到一定时间后,用稀盐酸溶液终止反应并洗涤除去产物中的残余引发剂,再用蒸馏水洗涤至水相为中性,分离出水层后,真空蒸馏除去溶剂和未反应的单体。

1.5 产物表征

用西德Knaiver Berlin 37型VPO仪测定分子量,用美国Varin 5000HPLC仪测定产物分子量分布。

2 结果与讨论

2.1 芳烃络合物引发 α -蒎烯正离子聚合反应的特点

芳烃络合物引发 α -蒎烯聚合反应的动力学曲线(图1)表明,单体的转化率随时间的增加上升很快,在5分钟内便达到65%以上;此后,随反应时间增加,单体转化率逐渐增加,最后趋于平稳,转化率可达90%以上。在相同条件下用 $AlCl_3$ 作引发剂,单体的转化率在5分钟内只达到20%左右,最终转化率也比芳烃络合物低。由此可见,对于 α -蒎烯正离子聚合,芳烃络合物引发体系较 $AlCl_3$ 体系有更高的聚合速率。 α -蒎烯转化率要比 $AlCl_3$ 高出20%左右。

芳烃络合物对 α -蒎烯的正离子聚合显示出较高的活性是由它的结构特点所决定的。 $AlCl_3$ 在正离子聚合中需先同体系中的微量水结合,才能产生质子引发 α -蒎烯单体进行正离子聚合^[6]。而芳烃络合物本身是一种有机超强质子酸,其中的芳铕离子既能稳定质子,又易在单体存在下很快地给出质子引发正离子聚合^[6],因此它与 $AlCl_3$ 相比,对 α -蒎烯正离子聚合有更高的聚合速率和引发效率。

一般的质子酸如 CF_3COOH , H_2SO_4 等,都不能引发 α -蒎烯单体聚合,原因在于它们的负离子亲核性很强,一旦 α -蒎烯被引发生成正碳离子,便被负离子终止。芳烃络合物虽也为质子酸,但由于它的负离子 $Al_2Cl_7^-$ 体积较大,亲核性较弱,故仍能引发 α -蒎烯聚合。

2.2 聚合条件对聚合反应及产物分子量和分子量分布的影响

2.2.1 引发剂浓度 $[I]$ 的影响 图2的曲线1表明,在 $[I]$ 较低时,聚合产率随引发剂浓度增大而增大,当 $[I]$ 增至6%时,聚合产率达91%,然后聚合产率不再随 $[I]$ 的增加而提高。聚合转化率不能达到100%,原因之一是 α -蒎烯在聚合的同时有部分被异构化,气相色谱分析结果证明了这点,即有一异构化产物的峰出现。

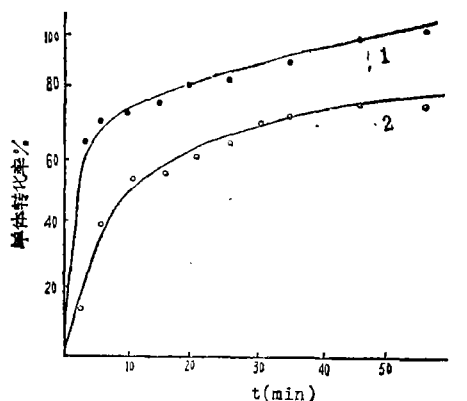


图1 α -蒎烯正离子聚合动力学曲线:

1. 芳烃络合物, 2. $AlCl_3$

聚合条件: $[M] = 3.15M$, $[I] = 2.6\%$ (mol单体)
溶剂: 甲苯, $T = 25^\circ C$

Fig.1 Curves of conversion versus reaction time: 1. aromatic complex; 2. $AlCl_3$

用VPO法测定不同 $[I]$ 聚合所得产物的分子量(\bar{M}_n),结果见图2的曲线2.产物的 \bar{M}_n 随 $[I]$ 增大而下降.在较低的 $[I]$ (如1.3%mol单体)时,能得到 $\bar{M}_n = 498$ 的固态树脂.

2.2.2 单体浓度 $[M]$ 的影响 $[M]$ 对聚合产率影响较大,聚合产率随 $[M]$ 的降低而增加,当单体与溶剂的体积为1:5时,产率可高达92%,见图3的曲线1.这是因为随着单体浓度的增加,溶剂量减少,引发剂因溶剂化而使所产生的活性中心减少,或引发效率降低,导致聚合产率下降.

2.2.3 温度的影响 图3曲线2表明,温度升高,聚合产率也随之线性增加.由于引发剂的活性随温度的升高而增大,引发体系提供质子的能力增大,引发效率加大.另外,温度升高也使单体的活性增大,从而使聚合产率增加.

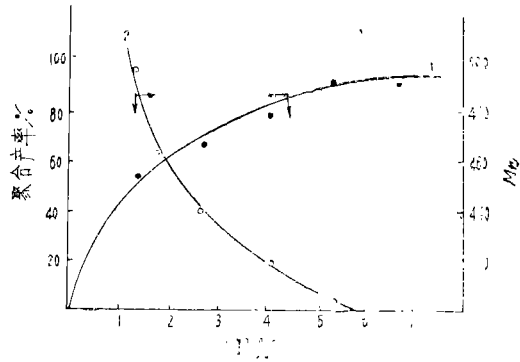


图2 $[I]$ 对聚合产率和产物分子量(\bar{M}_n)的影响
聚合条件: $[M] = 3.15M$,
溶剂: 甲苯, $T = 25^\circ C$, $t = 1$ 小时
Fig.2 Effects of $[I]$ on product yields (1) and molecular weights (2) of the products

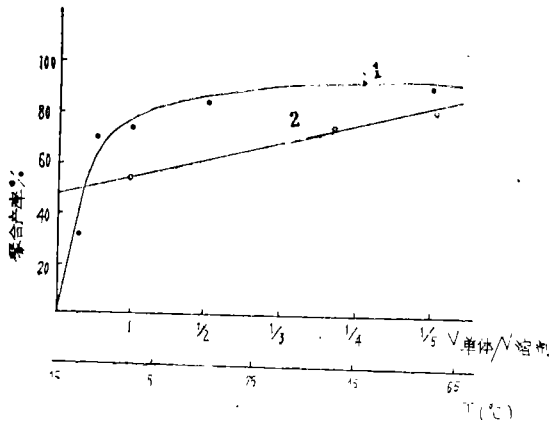


图3 $[M]$ (1)和聚合温度(2)对聚合产率的影响

聚合条件: 1. 溶剂: 甲苯, $T = 25^\circ C$, $t = 1$ 小时; 2. 溶剂: 甲苯, $[M] = 3.15M$, $t = 1$ 小时

Fig. 3 Effects of $[M]$ (1) and polymerization temperature (2) on product yields

用高压液相色谱测定不同聚合温度下的聚合产物的结果表明,温度对产物分子量分布有显著影响(图4).随着温度的增加,产物的二聚体含量上升,而三聚体、四聚体及四聚体以上的含量下降.在温度为 $-15^\circ C$ 时,产物的二、三和四聚体以上的含量分别为32.5%, 39.3%, 28.7%,其中以三聚体含量为最大,且四聚体及四聚体以上的也占相当比例.在温度为 $60^\circ C$ 时,产物的二、三和四聚体以上的含量分别为71.1%, 19.8%, 9.9%,产物主要以二聚体为主.显然,在较高温度下,活性链的终止或转移加快,导致 \bar{M}_n 下降.

2.2.4 溶剂的影响 不同溶剂对聚合反应的影响见表1，结果表明，在芳烃溶剂如氯苯、甲苯、苯中， α -蒎烯正离子聚合有较高的聚合产率，且随着溶剂介电常数(ϵ)的增大而增大，符合一般阳离子聚合的规律。二氯乙烷极性大，但以其作溶剂进行 α -蒎烯正离子聚合的产率却比述三种芳烃溶剂的低20%以上，这可从芳烃络合物引发剂与溶剂之间的相互作用来解释。芳烃络合物引发体系的活性中心结构(I)可同芳烃溶剂(A'r)发生交换反应^{[3]5}：

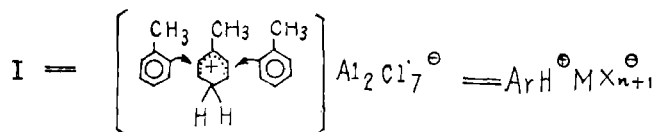
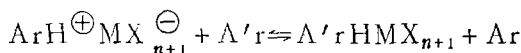


表1 溶剂对聚合产率的影响

Tab.1 Effect of solvents on the conversion of polymerization

溶 剂	庚烷	苯	甲苯	二氯乙烷	氯苯
ϵ	1.92	2.28	2.38	10.5	5.64
聚合产率(%)	2.46	73.8	78.3	51.3	85.5

聚合条件：[I]=2.6%，[M]=3.15×10⁻³M，T=40°C，t=1小时

使得芳烃络合物引发体系的活性中心与芳烃溶剂之间产生很强的溶剂化作用，从而获得较高的聚合产率。而二氯乙烷与芳烃络合物引发剂间不存在这种相互作用。

庚烷是非极性溶剂。在以它为溶剂的聚合体系中，正碳离子是不稳定的，正碳离子的形成也较为困难，因而聚合产率低。

表2列出了溶剂对 α -蒎烯正离子聚合的产物分子量分布的实验结果。可见溶剂对聚合产物分子量分布的影响较复杂。在非极性溶剂庚烷中， α -蒎烯正碳离子很不稳定，且链增长速率较低，因而产物分子量较小，以二聚体占多数。在强极性溶剂如二氯乙烷和氯苯中，由于增长中的正碳离子的链终止和链转移常数较大，所以产物分子量也不大，二聚体含量也较高。

3 结论

3.1 与路易斯酸引发剂AlCl₃相比，芳烃络合物Ar·HCl·2AlCl₃对 α -蒎烯正离子聚合反应是一种更有效的引发剂，其特点是引发活性高，反应速率大，聚合收率高。

3.2 [I]、[M]、温度和溶剂在芳烃络合物 α -蒎烯正离子聚合体系中，从不同的方面

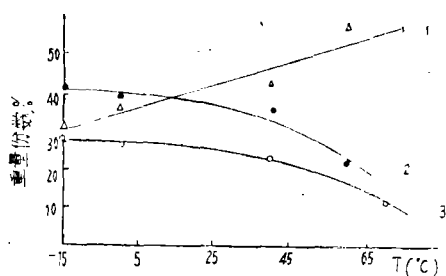


图4 温度对分子量分布的影响(聚合时间1小时,其余条件同图1): 1.二聚体, 2.三聚体, 3.四和四以上聚体

Fig.4 Effect of temperature on molecular weight distributions of products

表2 溶剂对产物分子量分布的影响
Tab.2 Effects of solvents on molecular weight distributions of the products

溶 剂	二、三、四聚体含量		
	n=2	n=3	n≥4
庚 烷	62.0	27.6	10.4
氯 苯	58.6	22.5	18.9
二氯乙烷	57.2	32.6	11.7
苯	51.7	31.3	16.9
甲 苯	21.5	30.6	27.9

聚合条件: T = 40°C, t = 1小时, 其余条件同图1

影响聚合产物的收率、分子量和分子量分布,适当地选择反应条件,可以得到含有不同多聚体含量的产物。

参 考 文 献

- [1] Kennedy J P, *Cation Polymerization*, Wiley-Interscience, N.Y., 1982 469
- [2] Denfer J M, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Tech.*, Wiley-Interscience, N.Y., 3rd, 22 (1983) 709
- [3] *Современные Проблемы Химии Карбоцикловых Ионов* Под Ред. Кодтюта В.А. Новосибирск, Наука, 1975
- [4] Brown H C, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952), 91
- [5] Сангалов Ю.А. Ясман Ю.Б. Минскер К.С. *Высокомолекулярное Соединение*. Том. XXV, 1983, 4, 317-320
- [6] 林尚安, *高分子化学*, 科学出版社, 1982

Cationic Polymerization of α -pinene Initiated by Using Aromatic Complex Catalyst

Zhang Weibang* Lu Jiang Deng Yunxiang

Abstract

The aromatic complex has first been applied to the cationic polymerization of α -pinene. The results show that compared with $AlCl_3$ the aromatic complex catalyst is a more active catalyst for α -pinene polymerization and the molecular weight and its distribution of the product are affected by the catalyst concentration, temperature and solvent property. In general, most of the products are oligomers. The higher the temperature and the polarity of the solvent the lower the molecular weight of the products.

Keywords aromatic complex, α -pinene, cationic polymerization

* Department of Chemistry