

α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯阳离子聚合的研究*

卢江梁晖 张仁俊 邓云祥

(中山大学化学化工学院 广州 510275)

摘 要 比较了蒎烯单体 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯的阳离子聚合性能,还考察了这三种单体的活性聚合可能性.在 Lewis 酸 AlCl_3 作用下,聚合速率大小顺序为: β -蒎烯 $>$ γ -蒎烯 $>$ α -蒎烯. α -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合产物分子量较低; β -蒎烯的聚合产物分子量较高. AlCl_3 与 SbCl_3 复合后, α -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合速率增加, β -蒎烯的聚合速率反而下降. α -蒎烯的聚合速率增加幅度大于 γ -蒎烯,使得前者聚合速率高于后者.与使用 AlCl_3 相比,添加 SbCl_3 后产物的分子量变化是: α -蒎烯变大, γ -蒎烯不变, β -蒎烯则变小.添加 SbCl_3 对 β -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合物结构无影响,而 α -蒎烯聚合产物的结构则发生显著变化.活性较高的 β -蒎烯在适当的引发体系,如苯乙烯-HCl 加成物/ $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$ 作用下,可以实现活性聚合. α -蒎烯、 γ -蒎烯则由于本身单体活性太小,难以实现活性聚合.

关键词 α -蒎烯, β -蒎烯, γ -蒎烯, 阳离子聚合, 活性聚合

α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯是三个最重要的蒎烯单体,它们的聚合物有着广泛的工业用途^[1]. α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯可被 Ziegler-Natta、自由基、阳离子型催化剂以及高能辐射引发而发生聚合反应^[2],其中只有阳离子催化剂有实际意义.有关它们的阳离子聚合反应早在 1950 年就有研究报道^[3],但后来研究甚少.近年来,我们开发一新型 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 体系,催化一直被认为是‘难聚单体’的 α -蒎烯聚合,可在高收率下获得分子量较传统 Lewis 酸催化体系的聚合产物高得多的聚 α -蒎烯^[4,5]. $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 体系的特殊催化性能可能是由于形成了新的引发活性种.新催化体系对其它蒎烯单体,如 β -蒎烯、 γ -蒎烯的催化作用尚不清楚.本文分别使用传统 Lewis 酸 AlCl_3 催化剂和新 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 复合催化体系,比较了 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合反应.特别是考察了 SbCl_3 对这三种单体的聚合速率、产物分子量及聚合物结构的不同影响效果.文中还对这三种单体的活性聚合可能性进行了探索.

1 实验部分

1.1 试剂

α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯(Tokyo Kasei, 纯度 $\sim 98\%$) 在 CaH_2 存在下减压蒸馏二次后封管冷藏; AlCl_3 、 SbCl_3 、 TiCl_4 均为 Aldrich 产品,直接使用. 甲苯、苯为化学纯,按常规方法处理,使用前用 CaH_2 回流 2h 以上. $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$ 的合成见文献报道^[6].

1.2 聚合反应及产物测试

聚合反应在配有三通活塞的三角瓶中进行,体系经严格干燥.采用电磁搅拌,恒温槽控温.用甲醇终止反应,单体转化率用气相色谱测定(苯作内标).产物分子量分布用 Jasco

* 1997-09-29 收稿, 1997-12-8 修稿; 广东省自然科学基金资助项目

Trirotar-V GPC 仪测定(柱: Shodex K-802, K-803, K-804, 流动相: 氯仿; 室温). $^1\text{H-NMR}$ 测试在 Jcol GSX-270 核磁共振仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 聚合速率

如图 1 所示, 在常见 Lewis 酸 AlCl_3 引发下, β -蒎烯聚合反应瞬间完成, 但 α -蒎烯聚合速率很慢, 而 γ -蒎烯的聚合速率介于二者之间. 即聚合速率大小顺序为: β -蒎烯 $>$ γ -蒎烯 $>$ α -蒎烯.

当 AlCl_3 与 SbCl_3 复合后 ($\text{Sb}/\text{Al}=0.5$), 如图 2 所示, α -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合速率都有所增加, 其中以前者增加更为明显. 此时, 聚合速率大小顺序为: β -蒎烯 $>$ α -蒎烯 $>$ γ -蒎烯. 由此可见, α -蒎烯与 γ -蒎烯的相对活性随引发剂不同而改变.

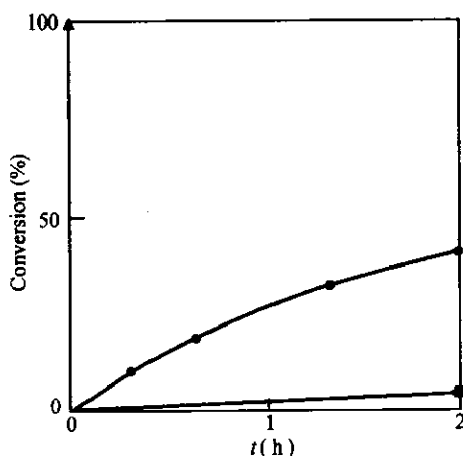


Fig.1 Time-conversion curves for the polymerization of α -pinene(■), limonene(●) and β -pinene(▲) with AlCl_3 in toluene at -40°C
[M] = 1.8mol/L; [AlCl₃] = 42.5mmol/L

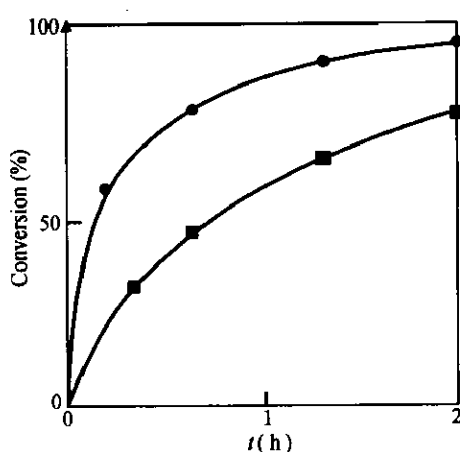


Fig.2 Time-conversion curves for the polymerization of limonene(■), α -pinene(●) and β -pinene(▲) with $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ in toluene at -40°C
[M] = 1.8mol/L; [AlCl₃] = 42.5mmol/L;
[SbCl₃] = 21.3mmol/L

由于不论是 AlCl_3 还是 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 体系, β -蒎烯的聚合速率都很快, 无法判断 SbCl_3 对其聚合速率的影响. 为此, 将引发剂 AlCl_3 浓度降低进行聚合反应. 图 3 的结果清楚表明, 添加 SbCl_3 ($\text{Sb}/\text{Al}=0.5$) 后, 与 α -蒎烯、 γ -蒎烯相反, β -蒎烯聚合速率反而明显下降.

2.2 聚合产物分子量

SbCl_3 对三种单体的聚合产物分子量影响效果也不一样, 如图 4 所示. 单独使用 AlCl_3 时, α -蒎烯、 γ -蒎烯的聚合产物分子量较低, $\bar{M}_n$ 仅为 400~500; 而 β -蒎烯的聚合产物分子量较高, $\bar{M}_n$ 可达 7260. 添加 SbCl_3 后, γ -蒎烯聚合产物分子量几乎不变; α -蒎烯的聚合产物分子量显著增加; 与之相反, β -蒎烯聚合产物分子量反而下降.

2.3 引发活性种讨论

导致 SbCl_3 对三种单体的聚合速率及产物分子量不同影响的原因是在于引发活性种

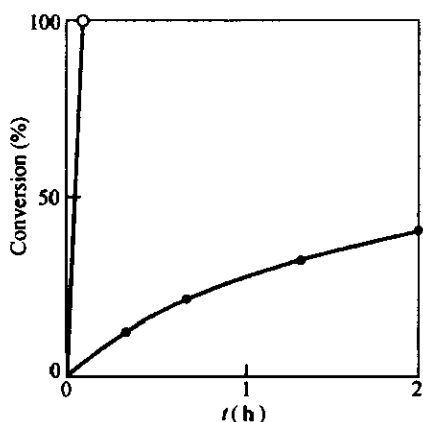


Fig. 3 Time-conversion curves for the polymerization of β -pinene with AlCl_3 (○) and $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ (●) in toluene at -40°C

$[M] = 1.8\text{mol/L}$; $[\text{AlCl}_3] = 10.0\text{mmol/L}$;
 $[\text{SbCl}_3] = 5.0\text{mmol/L}$

的本质. 在 Lewis 酸 AlCl_3 作用下, 如同一般阳离子聚合反应, 活性种为 H^+ . 它对 α -蒎烯、苧烯的引发活性很低, 所以聚合速率较低. 但 H^+ 对 β -蒎烯的引发活性高, 相应聚合速率很高. AlCl_3 与 SbCl_3 复合后, 二者相互反应形成新的非 H^+ 活性种. 新活性种对 α -蒎烯、苧烯而言, 引发活性大于 H^+ , 所以导致聚合速率加快. 但对 β -蒎烯而言, 新活性种引发活性低于 H^+ , 所以聚合速率下降. 由于引发活性种不同, 也导致聚合产物分子量改变.

为了证实新活性种的生成, 考查了质子捕捉剂 2, 6-二特丁基-4-甲基吡啶 (DTBMP) 对聚合的影响. DTBMP 被认为可以与质子结合而抑制其引发反应^[7]. 考虑到 AlCl_3 难以溶于有机溶剂、所引发的聚合体系是非均相的, 会影响质子捕捉剂与催化剂的作用. 所以, 采用与 AlCl_3 类似的 AlBr_3 引发聚合反应, 相应的体系为均相的. 如图 5 所

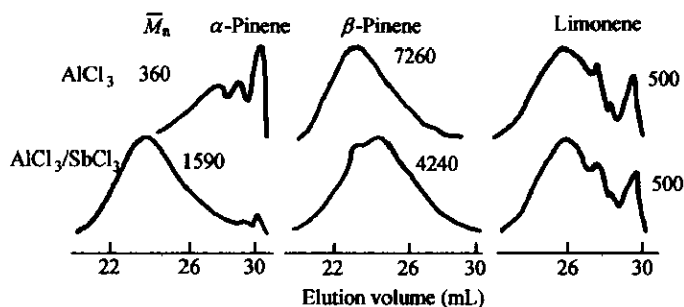


Fig. 4 $\bar{M}_n$ and MWD curves of the oligomers of α -pinene, β -pinene and limonene obtained with AlCl_3 and $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$

示, 单独 AlBr_3 作用下, β -蒎烯聚合瞬间完成. 在体系中加入 5mmol/L 质子捕捉剂后, 聚合反应难以进行, 1h 单体转化率仅为 10% . 这是由于 Lewis 酸 AlBr_3 与体系中微量杂质 H_2O 生成的 H^+ 活性中心被 DTBMP 捕捉而无法引发聚合反应. 但在 $\text{AlBr}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系中加入等量的 DTBMP 后, 聚合反应仍可顺利进行. 表明 AlBr_3 与 SbCl_3 复合后, 其引发聚合活性种为不能被 DTBMP 捕捉的非质子活性中心.

2.4 聚合产物结构

用 $^1\text{H-NMR}$ 谱对产物结构进行分析. 我们已报道, AlCl_3 与 SbCl_3 复合后, α -蒎烯聚合产物结构与单独 AlCl_3 体系有所不同: 前者的结构单元以 2 为主; 后者以 1 为主^[8] (参见以下反应式). 对于 β -蒎烯、苧烯二种单体, AlCl_3 和 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 二种不同引发体系所得产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱几乎一样 (图 6, 7). 表明不同于 α -蒎烯, 添加 SbCl_3 对 β -蒎烯、苧烯聚

合产物结构无影响. 它们的结构单元分别为 3、4.

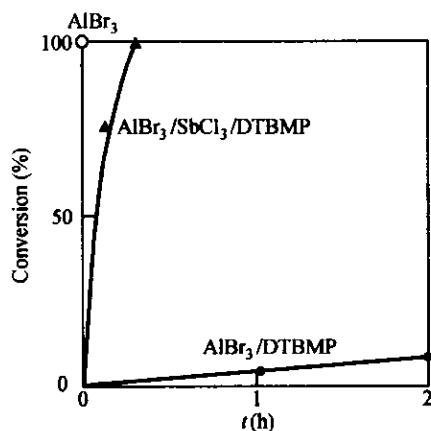


Fig. 5 Effect of DTBMP on the polymerization of β -pinene
 $[M] = 1.8 \text{ mol/L}$; $[AlCl_3] = 10.0 \text{ mmol/L}$; $[SbCl_3] = 5.0 \text{ mmol/L}$; $[DTBMP] = 5 \text{ mmol/L}$

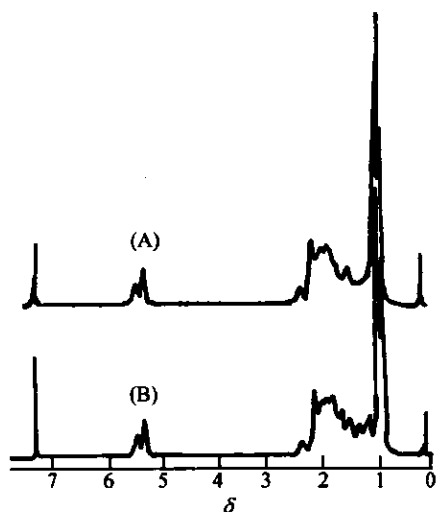


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the β -pinene oligomers with $AlCl_3$ (A) and $AlCl_3/SbCl_3$ (B)

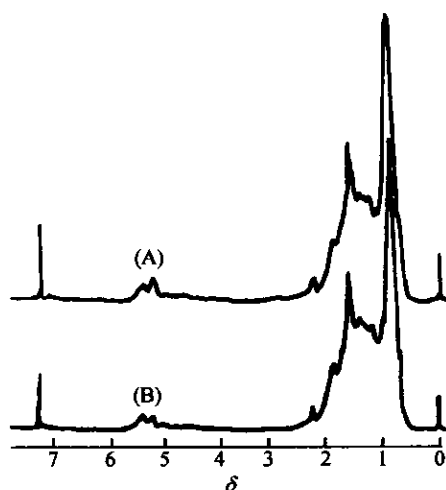
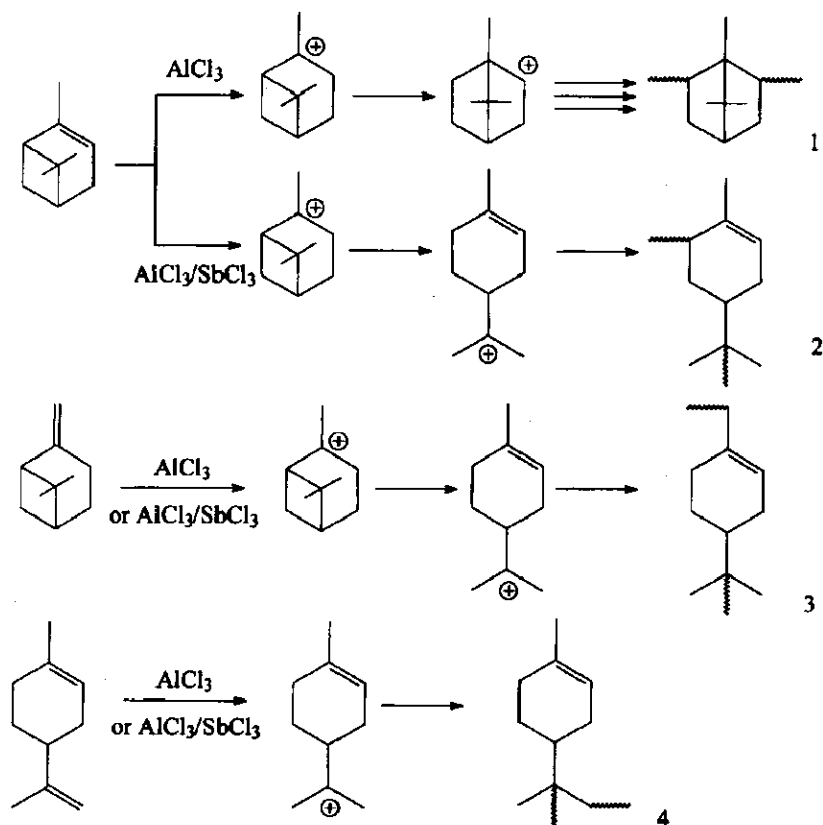


Fig. 7 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the limonene oligomers with $AlCl_3$ (A) and $AlCl_3/SbCl_3$ (B)

根据聚合产物结构, 三种单体的聚合机理可见下页.

α -蒎烯的双键位于环内, 聚合活性较低. β -蒎烯、 γ -蒎烯的双键位于环外, 因此聚合活性相对较高. 特别是前者, 聚合时伴随着张力较大的四元环开环形成稳定的三级正碳离子的过程, 在能量上是有利的, 所以聚合速率非常快. 当使用 $AlCl_3/SbCl_3$ 复合体系时, α -蒎烯聚合也伴随有上述四元环的开环异构化过程. 因此, 聚合速率显著增加, 甚至高于 γ -蒎烯. 由此可见, 单体结构和聚合机理同时决定三种单体的聚合活性.



2.5 活性聚合可能性

乙烯基醚、异丁烯、苯乙烯及其衍生物的活性阳离子聚合已相继开发成功,所用引发剂多数是 RCl (引发剂)/ MX_n (Lewis 酸活化剂)^[9,10]. 导致活性聚合的关键在于 Lewis 酸的酸性与聚合单体的活性相适应. 采用 $St-HCl$ 加成物作为引发剂; 活性不同的 Lewis 酸, 如 $AlCl_3$ 、 BF_3OEt_2 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 等作为活化剂引发 α -蒎烯、 β -蒎烯、苧烯聚合. 结果表明, α -蒎烯、苧烯聚合反应活性不大, 且产物分子量较小. 而 β -蒎烯在 $TiCl_4$ 活化剂作用下, 虽然产物分子量分布较宽, 但分子量随转化率增大而增大 (图 8A), 表现出部分活性聚合的特性. 用异丙氧基取代 $TiCl_4$ 中的一氯原子降低其酸性, 即用 $TiCl_3(OiPr)$ 作为活化剂引发 β -蒎烯聚合. 结果所得产物分子量分布较窄, 且分子量与单体转化率成正比 (图 8B), 清楚地表现出活性聚合的特征. α -蒎烯、苧烯本身聚合活性太低, 难以实现活性聚合. 而 β -蒎烯聚合活性高, 只要选择合适的引发

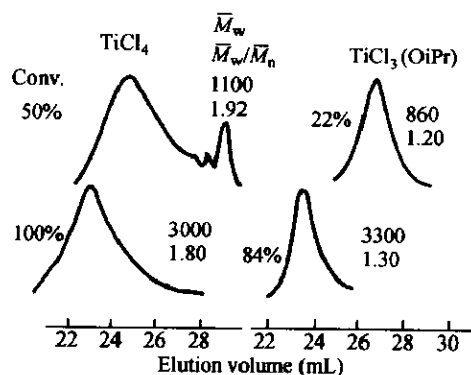


Fig. 8 MWD curves of poly(β -pinene) obtained with $St-HCl$ adduct/ $TiCl_4$ (A) or $TiCl_3(OiPr)$ (B) in CH_2Cl_2 at $-40^\circ C$

$[M] = 1.0 mol/L$; $[St-HCl \text{ adduct}] = 20 mmol/L$;
 $[TiCl_4] = [TiCl_3(OiPr)] = 100 mmol/L$

体系,便有可能实现活性聚合.

REFERENCES

- 1 Ruckel E R, Arlt H G, Wojcik R T. *Adhesion Science and Technology*, New York: Plenum Press, 1975. 395~413
- 2 Mark H F, Gaylord N G, Bikales N M. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: Wiley-Interscience Press, 1971. 31: 575~594
- 3 Roberts W J, Day A R. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 1226~1230
- 4 Deng Yunxiang(邓云祥), Lin Huayu(林华玉), Ma Qingyun(马卿云). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1991, 12: 1414~1417
- 5 Higashimura T, Lu J, Kamigaito M, et al. *Makromol Chem*, 1992, 193: 2311~2321
- 6 Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 5671~5675
- 7 Kennedy J P. *Polym J*, 1980, 12: 609~615
- 8 Higashimura T, Lu J, Kamigaito M, et al. *Makromol Chem*, 1993, 194: 3441~3453
- 9 Sawamoto M. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 111~130
- 10 Kennedy J P. *Designed Polymer by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*. Munich: Hanser, 1992. 31~45

COMPARISON OF CATIONIC POLYMERIZATION OF α - AND β -PINENES AND LIMONENE

LU Jiang, LIANG Hui, ZHANG Renjun, DENG Yunxiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The cationic polymerizations of α - and β -pinenes and limonene were compared, and the possibility of living polymerization of the three monomers was also examined. With Lewis acid AlCl_3 catalyst, the polymerization rate decreased in the following order: β -pinene > limonene > α -pinene. The addition of SbCl_3 accelerated the polymerizations of α -pinene and limonene, and retarded the polymerization of β -pinene. In contrast to the polymerizations with AlCl_3 , the polymerization of α -pinene was faster than that of limonene when catalyzed with $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$. As compared with the AlCl_3 catalyst, $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ binary system gave polymers of α -pinene with higher molecular weight, polymers of limonene with similar molecular weight, and polymers of β -pinene with lower molecular weight. In contrast to the structure of α -pinene polymer, the structures of β -pinene and limonene polymers were not affected by the addition of SbCl_3 . The living polymerization of reactive β -pinene monomer could be achieved with Styrene-HCl adduct/ TiCl_3 (OiPr) initiating system, however, attempts of the living polymerizations of α -pinene and limonene with a series initiating systems failed because of the low monomer reactivity.

Key words α and β -Pinene, Limonene, Cationic polymerization, Living polymerization