

# 松节油之异构聚合

张玉成 蔡金亮 江谷邦

(应用化学系)

## 摘 要

本文提出于  $\text{AlCl}_3$  存在下  $\alpha$ -蒎烯之阳离子聚合反应为异构聚合反应, 聚合物链端为开环异构式 (I) 或扩环异构式 (II), (I) 有利于链增长, (II) 则倾向于链终止。

实验证实低温下可得到高软化点树脂, 而随着反应温度升高聚合度下降、二聚体增多。

## 一、前 言

$\alpha$ -蒎烯于 Lewis 酸 (主要是  $\text{AlCl}_3$  存在下发生阳离子聚合反应得到低聚合度的蒎烯树脂<sup>[1]</sup>。由于其特殊的增粘性, 国内外在制取高转化率高软化点固态树脂方面进行了许多研究。但这些研究主要集中于寻求新型复合催化剂<sup>[2, 3]</sup>, 而对于涉及反应本身的反应机理和产物结构都很少阐明。显然阳离子链增长、转移、异构十分快速, 直接的结构测定很困难。

本文基于一定动力学条件下的实验事实提出  $\alpha$ -蒎烯异构聚合的一种合理解释, 区别于以前所认为的  $\alpha$ -蒎烯单体首先异构化为柠檬烯而后聚合, 而认为活性种于链增长前发生正碳离子转移而异构聚合。

## 二、实 验 部 分

### 1. 试剂

- (1) 松节油 (上海实验试剂含  $\alpha$ -蒎烯 90% 以上;  $n_D^{20}$  1.4659,  $153^\circ\text{C}$  --  $165^\circ\text{C}$  馏分占 96%);  
(2) 催化剂:  $\text{AlCl}_3$  /  $\text{SbCl}_3$  / 苄氯 (分别占原料单体重量之 5%、1.7%、0.37%); (3) 甲苯: A.R 试剂。

本文 1987 年 4 月 22 日收到。

\* 蔡金亮、江谷邦分别为本校 81 级、82 级毕业生。

2. 设备 (1)低温浴槽; (2)软化点测定器; (3)阿贝折射计。

3. 蒽烯树脂制备 将催化剂于少量单体中调成浆状,加入盛有50 ml 甲苯之三口瓶,于连续搅拌下滴加60g松节油,控制反应于选定温度( $-30^{\circ}\text{C}$ — $40^{\circ}\text{C}$ )进行3 h,于室温下加入50 ml 3%热盐酸终止反应,滤去催化剂残渣,滤液再以同样热盐酸洗涤,然后水洗至中性;分液后于常压下蒸去溶剂,再于减压下蒸出黄色油状二聚体(B.P  $190^{\circ}\text{C}/1333\text{ Pa}$ ,  $\eta_D^{20}$  1.5052--1.5107)乘热倒出树脂,冷却为淡黄色透明固体。

4. 测定树脂软化点 按ASTM Nr. D36 环球法测定。

### 三、结果与讨论

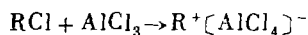
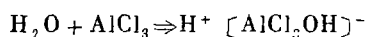
1. 选择卤代烃提供链引发之阳离子起有效的助催化剂作用,结果如表1所示。

表 1

催化剂第三组分		树脂产率%		固态树脂
卤代烃	介电常数	固态	液态	软化点( $^{\circ}\text{C}$ )
无		64	28	97
2.5ml二氯乙烷	10.7	63	34	107
0.2ml苄氯	7.0	70	29	110
2.5ml氯苯	5.7	70	23	114

注:以 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 为共催化剂,甲苯为溶剂,于 $-20^{\circ}\text{C}$ 反应1.5 h,然后逐步升温至 $40^{\circ}\text{C}$ 反应0.5 h。

由于微量水存在至少有二种可能引发反应:



卤代烃作为复合催化剂第三组分,实验中以少量苄氯为好。进一步的实验指出,如果增大卤代烃用量,甚至代替甲苯作溶剂,树脂软化点普遍下降,这可能是正碳离子链转移于溶剂(卤代烃)的缘故。

2. 固体树脂软化点随反应温度下降而上升,而其产率随温度上升至零度以上达到最大值;但高于室温以上由于油状二聚体增多而使固态树脂相对减少,实验得到图1、2曲线。

阳离子聚合反应之表观活化能可表示为:

反应活化能

$$E_R = E_{\text{引发}} + E_{\text{增长}} - E_{\text{终止}} = -R \ln(\text{速度}) / d(1/T)$$

聚合度活化能

$$E_{\bar{x}} = E_{\text{增长}} - E_{\text{终止}} = -Rd \ln(\text{聚合度}) / d(1/T)$$

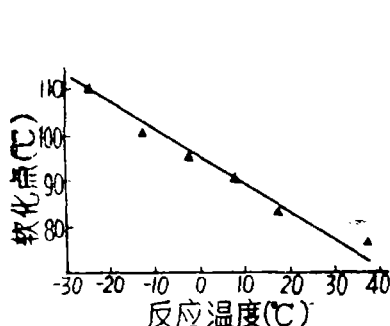


图1 固态树脂软化点与  
与反应温度的关系

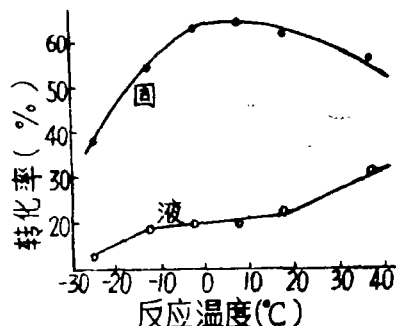


图2 固(液)树脂产率  
与反应温度关系

如果将软化点与聚合度相联系,图1曲线表明该反应之 $E_x$ 为负值,这是一般阳离子聚合反应之特征;并将固态树脂产率与反应速度相联系,图2曲线表明 $E_R$ 有较小的正值,即于低温下反应亦能进行,而于室温以上二聚反应随温度升高而加剧,且以不同的机理进行(因为反应活化能不一致)。

本实验测得二聚体之折射率、沸点与文献[1]数据( $n_D^{20} 1.5103$ , B.P  $165^\circ\text{C}—185^\circ\text{C}/1466\text{Pa}$ ,分子量294)很接近,说明二聚体没有引发剂残基( $R^+$ )。

3. 正碳离子两种形式之异构:在酸性催化剂存在下,链正端碳离子易于发生Magner-Meerwein重排<sup>[4]</sup>。由于环张力较大,首先是开环形成更稳定的叔碳阳离子(图3a),环外双键

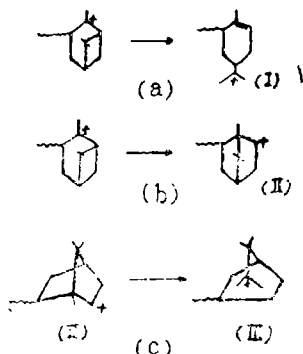


图3

有更大的反应活性,所以 $\beta$ -蒎烯比 $\alpha$ -蒎烯如此开环的驱动力更大;其次是正碳离子发生1,2-转移,扩环形成仲碳阳离子(图3b),于酸性条件下,这种异构在热力学上是可能的。五环与四元环张力能相差约 $84\text{ kJ/mol}$ ,较大于叔、仲碳正离子异构热,这两种形式异构平衡相互竞争,所以 $\alpha$ -蒎烯聚合物约三分之二的结构单元含有双键,而 $\beta$ -蒎烯聚合物每个结构单元均有双键<sup>[5]</sup>。

显然,结构(II)由于空间障碍链增长困难且易于转移而终止。一种可能是重排为茨烯阳离子而后终止(图3c)。

由此可见,二环蒎烯环内双键较小的活性及较多的异构形式是聚 $\alpha$ -蒎烯比聚 $\beta$ -蒎烯聚合度更小的根本原因。

4. 臭氧化测定二聚体含一个环内双键, 而 $\beta$ -蒎烯聚合没有二聚体, 也说明异构体(II)和(III)可能存在。但是对于链终止和二聚反应的机理, 有待进一步的结构测定证实<sup>[6]</sup>。本实验仅证实二聚反应有比正常聚合反应较高的活化能, 但是要控制低温下制取高软化点树脂还受到 $\alpha$ -蒎烯来源和含水量之影响。

### 参 考 文 献

- (1) Roberts, W.J., Day, A.R., J.A.C.S., 72, (1950), 1226.
- (2) 陈以仁, 国内蒎烯树脂制备, 广东化工, 4 (1982), 26.
- (3) U.S.P 4, 016, 346.
- (4) Lowry, T.H., Richardson, K.S., Mechanism & Theory in Org. Chem., Harper & Row, (1981), 373.
- (5) Kenneday, J.P., Carbocation Polym. John Wiley & Sons, (1982), 496.
- (6) Alexis, G.S., Diss. Abstr., 27, 9(1967), 3049.

## Isomeric Polymerization of Terpene

Zhang yucheng Cai Jinliang Jiang Gubang

### Abstract

In the presence of  $AlCl_3$ , the cationic polymerization of pinene is proposed by this paper to be an isomeric polymerization. The end of polymer chains are distinguished as split ring isomer which in favour of chain growth; or expansion ring isomer which tends to chain termination.

In low temperature, the resin with higher softening point can be obtained; as the temperature rises, the degree of polymerization decreases and the dimers grow in number.