

碳氟型及碳氢型乳化剂对苯乙烯及 α, β, β -三氟苯乙烯乳液聚合速度的影响*

王德華** 刘国詮 吳成九*** 胡亞东

(中国科学院化学研究所)

在乳液聚合反应中乳化剂的性质对聚合速度及最后得到的胶乳的稳定性有很大影响。不同结构的乳化剂具有不同的临界胶束浓度,对单体具有不同程度的增溶作用,因而对聚合速度有不同的影响。乳化剂的结构如不同的链长、离子的不同电荷、以及分子中亲油部分的结构(脂肪链或芳香链)等对聚合速度的影响已被研究过^[1]。随着有机氟化学工业的发展,近年来出现了一系列新的含氟表面活性剂,如全氟型长链羧酸盐, $R_f\text{COOMe}$, 全氟氯型长链羧酸盐, $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCI})_n\text{COOMe}$, 及 ω -氟全氟型长链羧酸盐, $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOMe}$ 等。这些含氟的表面活性剂已经开始用于含氟单体的乳液聚合中。在我们的研究室中曾用全氟氯型羧酸盐为乳化剂进行偏氟乙烯与三氟氯乙烯或全氟丙烯的共聚反应,得到良好的结果^[17]。但是含氟乳化剂对聚合反应的影响的系统研究还没有公开文献发表。我们企图就三种类型乳化剂,即碳氢链型,碳氟链型及碳氢-碳氟链型乳化剂对三种类型单体,即碳氢型、碳氟型及碳氢-碳氟型单体的乳液聚合速度的影响来初步探讨这一问题。在这篇报告中所采用的乳化剂及单体是:碳氢链型长链羧酸盐, $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOMe}$, $n = 8, 10$; ω -氟全氟型长链羧酸盐, $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOMe}$, $n = 6, 8, 10$; 碳氟氯型长链羧酸盐, $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCI}(\text{CF}_2))_3\text{COOK}$; 碳氢型单体苯乙烯及碳氢-碳氟型单体, α, β, β -三氟苯乙烯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CF}_2$ 。根据乳化剂及单体的结构可以想象出两类乳化剂对苯乙烯及三氟苯乙烯的聚合速度应具有不同的影响。由于结构的相似性,苯乙烯在碳氢型乳化剂中应有较大的聚合速度而半碳氟型单体 α, β, β -三氟苯乙烯在两种乳化剂中都应有较大的速度。

由于含氟烯类高聚物在工业上的重要性,以及在工业上已开始采用碳氟型乳化剂来进行含氟烯类单体的乳液聚合,因此,研究碳氟型乳化剂对乳液聚合影响的规律也具实际意义。

ω -氟全氟羧酸钾, $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$, $n = 6, 8, 10$, 及三氟苯乙烯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CF}_2$ 是在本实验室合成的。乳液聚合速度用膨胀计法观察。

实 驗 部 分

試剂

(1) 苯乙烯 国产试剂,純。使用前将部分聚合的苯乙烯在氮气下减压蒸馏,收取中

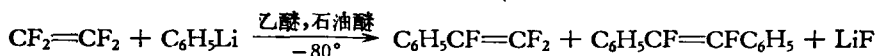
* 1964年5月7日收到。

** 现在中国科学技术大学。

*** 现在中国科学院有机化学研究所。

間餾份。

(2) α, β, β -三氟苯乙烯 按下列方法合成^[2-5]：



三氟苯乙烯的产率按溴苯计算为 39%，按苯基锂计算为 60%（文献^[2]按苯基锂计算为 30%）。在苯基锂乙醚溶液中加入非极性溶剂（石油醚），然后与四氟乙烯反应，可以提高产率^[5]。三氟苯乙烯的物理常数见表 1。使用前再在氮气下减压分馏，收取中间馏分。

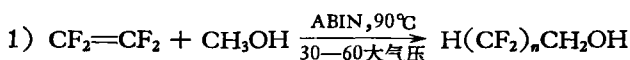
表 1 α, β, β -三氟苯乙烯的物理常数

	沸点(°C/毫米汞柱)	n_D^{20}	d_4^{20}
实 验	66.5—67.5/70	1.4728	1.199
文 献 ^[2-4]	67—68/70	1.4731	1.220(d_4^{20})

(3) 壬酸钾 L. R. 级(英 B. D. H.)壬酸与氢氧化钾乙醇溶液反应制成钾盐，再用无水乙醇重结晶一次，用甲醇洗涤多次，真空干燥^[6]。

(4) 十二烷基羧酸钾 L. R. 级(英 B. D. H.)十二烷基羧酸制成钾盐后，用无水乙醇重结晶二次。

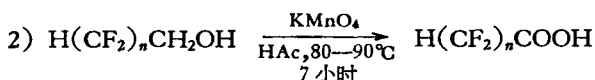
(5) ω -氟全氟羧酸钾， $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$ ， $n = 6, 8, 10$ 按下列步骤合成^[7]：



$\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 产率约 50%（按四氟乙烯计算）。文献中 $n \leq 6$ 产物用分馏方法分离， $n > 6$ 产物用水蒸气蒸馏及分部结晶方法分离。我们采用分馏法得到 $n \leq 12$ 的所有馏份，结果见表 2。

表 2 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

n 数	沸点, °C/760 毫米		产率, %
	实 验	文 献 ^[7]	
2	108—110	108.5	8.4
4	138—141	141—142	8.4
6	169—172	169—170	11.3
8	197—198	—	6.3(有损失)
10	224—225	—	17.4
12	245—250(稍有分解)	—	4.3
>12	—	—	4.3



ω -氟全氟庚酸，沸点 $86-90^\circ/8.5-10$ 毫米，产率 84%（文献 36%）。 ω -氟全氟十一酸，熔点 $102-104^\circ$ ，产率 81%（文献^[5]产率 50%）。



制成的钾盐用甲苯-乙醇混合溶剂重结晶二次，真空干燥。

(6) 3,5,7,8-四氯全氟辛酸钾 $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_3\text{COOH}^*$ 中加入过量氢氧化钾, 水蒸汽蒸馏至无油状物蒸出, 残液用硫酸酸化, 用乙醚提取。由提取液得 $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_3\text{COOH}$, 沸点 $161.5\text{--}162.5^\circ/15$ 毫米, 再制成钾盐。

(7) 过硫酸钾 A. R. 级, 用水重结晶一次。

实验方法

聚合在电磁搅拌的膨胀计中进行^[8,9]。膨胀计由容量 25 毫升的锥形瓶与 1 毫升刻度毛细管组成, 二者以磨口相连。先在带有搅拌器的容积已知的锥形瓶中放入一定量溶有乳化剂和引发剂的水溶液, 真空除气后, 在氮气下加入定量单体。在三氟苯乙烯的情况下, 因单体比重大于水, 故需先加入单体, 而后加入水相。此后用充满二次蒸馏水的刻度毛细管插入锥形瓶, 置于 $50^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的恒温槽中, 恒温后开动磁铁搅拌器, 读取体积收缩值, 由实验体积收缩-时间关系算得每克单体的体积收缩-时间关系。由单体及聚合体的密度可算得每克苯乙烯完全聚合时体积收缩为 0.188 毫升^[10], 每克三氟苯乙烯完全聚合时体积收缩为 0.150 毫升, 由此可得转化率-时间关系。

由于 α, β, β -三氟苯乙烯与苯乙烯、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$ 与 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$ 的分子量差别, 因此乳化剂及引发剂的浓度用水相的克分子浓度表示, 而不用单体重量百分数表示, 聚合时引发剂过硫酸钾的浓度为 $2.2 \times 10^{-3}M$ 。水相油相之比为 10:1。

为简化体系, 聚合配方中只包括了单体、引发剂(过硫酸钾)、乳化剂及水; 没有用其他添加剂。

结果与讨论

由于碳氟键的高度非极性, 又由于碳氟型羧酸中羧酸的强度较大; 因此, 碳氟键型羧酸盐的临界胶束浓度(C. M. C.)较相同键长的碳氢键型羧酸盐小。为了更好地说明问题, 我们用具有相同数量级临界胶束浓度的碳氟键型乳化剂与碳氢键型乳化剂来相互比较。因为 ω -氟全氟羧酸钾的临界胶束浓度在文献中未见到, 我们采用的是 ω -氟全氟羧酸的临界胶束浓度数据^[11,12], 估计二者不致发生数量级上的差异。因此, 用相同浓度的壬酸钾与 ω -氟全氟庚酸钾, 十二烷基羧酸钾与 ω -氟全氟壬酸钾相互比较, 所用乳化剂的浓度约为其临界胶束浓度的三倍。对一般乳化剂来说, 在这样的乳化剂浓度, 发生的聚合作用是典型的乳液聚合。实验结果如表 3, 4 及图 1—4 所示。

由表 3 中 I, II 组及图 1, 2 可看出: 具有相同浓度和临界胶束浓度也大致相同的壬酸钾与 ω -氟全氟庚酸钾, 十二烷基羧酸钾与 ω -氟全氟壬酸钾, 对乳液聚合速度的影响是不同的。苯乙烯易于在结构相似的碳氟键乳化剂系统中聚合, 这是符合我们的设想的。在三氟苯乙烯的情况, 则可作如下解释: 由于在四氟乙烯基上引入苯环, 显著地改变了含氟烯烃的物理性质, 比起四氟乙烯来, α, β, β -三氟苯乙烯更接近于苯乙烯的性质。这一点从三氟苯乙烯, 聚三氟苯乙烯的其他化学物理性质上可得到侧面的证实, 譬如, 聚三氟苯乙烯可溶于很多溶剂中, 其分解温度低于聚苯乙烯等^[12-14]。因此, 用 α, β, β -三氟苯乙烯作为研究含氟烯烃乳液聚合规律的模式是不合适的。

* 试样由张俊逸同志供给。

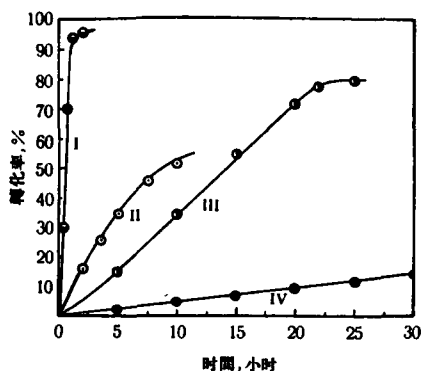


图1 苯乙烯, α, β, β -三氟苯乙烯的乳聚速度(50°C)

- I. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_3)_8\text{COOK}$, 0.60 克分子/升;
单体 苯乙烯
II. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.60 克分子/升;
单体 苯乙烯
III. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_3)_8\text{COOK}$, 0.60 克分子/升;
单体 α, β, β -三氟苯乙烯
IV. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.60 克分子/升;
单体 α, β, β -三氟苯乙烯

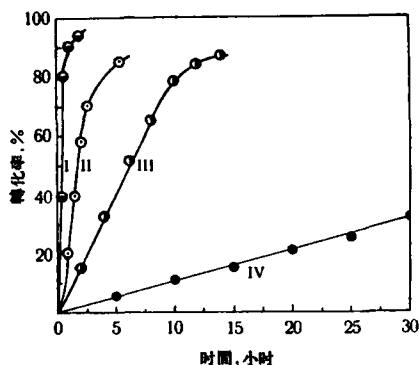


图2 苯乙烯, α, β, β -三氟苯乙烯的乳聚速度(50°C)

- I. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_3)_{11}\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
单体 苯乙烯
II. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
单体 苯乙烯
III. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_3)_{11}\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
单体 α, β, β -三氟苯乙烯
IV. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
单体 α, β, β -三氟苯乙烯

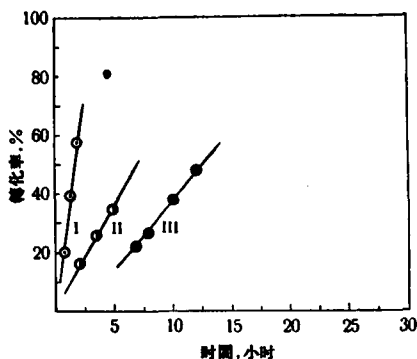


图3 苯乙烯的聚合速度(50°C)(常速部分)

- I. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
II. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.60 克分子/升;
III. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$, 0.00273 克分子/升。

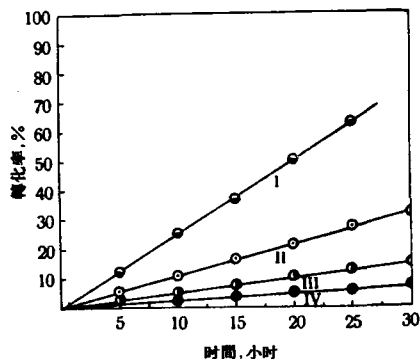


图4 α, β, β -三氟苯乙烯的聚合速度(50°C)

- I. 乳化剂 $\text{CF}_3\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_8\text{COOK}$, 0.091 克分子/升;
II. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.128 克分子/升;
III. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 0.600 克分子/升;
IV. 乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$, 0.00273 克分子/升。

在使用不同链长的 ω -氟全氟羧酸钾作乳化剂时,发现苯乙烯及 α, β, β -三氟苯乙烯在用 ω -氟全氟壬酸钾, $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$, 作乳化剂时聚合速度最快, 见图3; 常速部分的速度值列于表4。这一结果可作如下解释: 按碳链长短来说, ω -氟全氟十一酸钾, $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$, 乳化能力应最好, 但其溶解度太小; 按我们的实验, 50°C时 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$ 在水中的饱和溶解度是 0.00273 克分子/升, 不够生成胶束。我们用苯乙烯在 0.00273 克分子/升浓度的十二烷基羧酸钾乳化剂系统中聚合(此浓度小于十二烷基羧酸钾的临界胶束浓度), 也得相近的聚合速度, 见表3的 IVA, IVB 项; 说明在这浓度下进行的聚合不是典型的乳液聚合。 ω -氟全氟庚酸钾溶解度最大, 然而碳链的长度又太短, 临界胶束浓度大, 乳化效率不够高。所以, 由溶解度和碳链的长度二者的平衡结果, 用 ω -氟全氟壬酸钾

表3 乳化剂对聚合速度的影响①

序 号		乳 化 剂	乳化剂浓度, 克分子/升	乳化剂的临界 胶束浓度, 克 分子/升②	单体的乳聚速度(常速部分)	
					苯乙烯, %/分	α, β, β -三 苯乙烯, %/时
I	A	H(CH ₂) ₉ COOK	0.60	0.19	2.2	4.3
	B	H(CF ₃) ₈ COOK	0.60	0.25	0.1	0.47
II	A	H(CH ₂) ₁₁ COOK	0.128	0.026	3.4	9.3
	B	H(CF ₃) ₈ COOK	0.128	0.028③	0.35	0.93
III	A	H(CH ₂) ₁₁ COOK	0.064	0.026	2.6	2.7
	B	H(CF ₃) ₈ COOK	0.128	0.038④	0.35	0.93
IV	A	H(CH ₂) ₁₁ COOK	2.73×10^{-8}	0.026	0.1	
	B	H(CF ₃) ₁₀ COOK	2.73×10^{-8} ⑤	0.009	0.08	0.16
V		CF ₂ Cl(CFClCF ₂) ₈ COOK	0.091			2.5
VI		C ₁₈ H ₃₁ (CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂)NBr	0.06			5.20

注: ①聚合温度 $50 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 水油相比 $\sim 10:1$, 引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 $2.2 \times 10^{-3}M$ 。

②所有 $\text{H}(\text{CF}_3)_n\text{COOK}$ 项内的临界胶束浓度值都是用相应的 ω -氟全氟羧酸铵 $\text{H}(\text{CF}_3)_n\text{COONH}_4$ 的数值^[11,12]。

③文献[12]的数值。

④文献[11]的数值。

⑤50°C水的饱和溶液。

表4 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$ 系列中链长对聚合速度的影响

乳 化 剂	浓度, 克分子/升	单体的聚合速度(常速部分)	
		苯乙烯, %/分	α, β, β -三氟苯 乙烯, %/时
$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOK}$	0.600	0.1	0.47
$\text{H}(\text{CF}_2)_9\text{COOK}$	0.128	0.5	0.93
$\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{COOK}$	0.00273	0.08	0.16

最好(碳链长度较大, 有较大溶解度)。

在同样条件下, 三氟苯乙烯的聚合速度远低于苯乙烯的聚合速度, 与文献结果相符^[13-16]。在苯乙烯的双键上引入氟原子, 或在四氟乙烯的双键上引入共轭基团, 其结果都使单体的聚合活性较未取代前为低。文献报导, 用阳离子型乳化剂能使 α, β, β -三氟苯乙烯得较快的聚合速度(较高的聚合转化率)^[13,14]; 由我们的结果也可以证实这点(比较表3)。

对 α, β, β -三氟苯乙烯来说, 当用 3, 5, 7, 8-四氯全氟辛酸钾, $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_8\text{COOK}$, 作乳化剂时, 其乳液聚合速度较用 ω -氟全氟羧酸钾作乳化剂时为快, 见图4。在实验过程中也观察到, 用 3, 5, 7, 8-四氯全氟辛酸钾作乳化剂时, 乳化情况较好。这一方面有待进一步的比较。

摘 要

用膨胀计法研究了在不同乳化剂存在下, 苯乙烯及 α, β, β -三氟苯乙烯的乳液聚合速

度,所用的乳化剂是: 碳氟鏈型乳化剂 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$, $n=6, 8, 10$, 和 $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_3\text{COOK}$ 及碳氢鏈型乳化剂 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$, $n=8, 11$ 。在所有情况下, α, β, β -三氟苯乙烯的聚合速度都低于苯乙烯。用碳氢鏈羧酸盐作乳化剂时, 苯乙烯与 α, β, β -三氟苯乙烯的聚合速度大于用碳氟鏈羧酸盐作乳化剂时的聚合速度, 在 ω -氢全氟羧酸钾系列中, $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$, $n=6, 8, 10$, 用 $n=8$ 的羧酸钾作乳化剂时单体的聚合速度最大。

参 考 文 献

- [1] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, "Emulsion Polymerization" Interscience, New York, 1955, 第 5, 6, 10 章; 高国經, 孙家珍, 高分子通訊 3, 257 (1959)。
- [2] S. Dixon, J. Org. Chem. 21, 400 (1956)。
- [3] С. С. Медведев, Высокомол. Соед. 2, 1526 (1959)。
- [4] Г. В. Каземникова, Изв. Отд. хим. наук 1063 (1961)。
- [5] 胡亚东, 吳成九, 陈雨萃, 未发表工作 (1962)。
- [6] S. H. Herzfeld, J. Phys. Chem. 56, 953 (1952)。
- [7] L. Berry, U. S. P. 2,519,628 (1951)。
- [8] 王秀崗, 葛增蓓, 胡亚东, 高分子通訊 2, 193 (1958)。
- [9] А. И. Юрженко, В. А. Пучин, Зав. Лаб. 205 (1955)。
- [10] E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, Z. Elektrochem. 60, 338 (1956)。
- [11] R. A. Guenther, M. L. Victor, Ind. Eng. Chem. (P. R. D) 1, 165 (1962)。
- [12] C. H. Arrington, Jr., G. D. Patterson, J. Phys. Chem. 57, 247 (1953)。
- [13] M. Prober, J. Am. Chem. Soc. 75, 968 (1953)。
- [14] D. L. Livingston, J. Polymer Sci. 20, 485 (1956)。
- [15] А. Ф. Докукина, Высокомол. Соед. 4, 885 (1962)。
- [16] А. Я. Якубович, Ж. Всесоюз. Хим. Общ. им. Д.И. Менделеева 6, 709 (1961)。
- [17] 胡亚东, 王秀崗, 吳成九, 中国科学院化学研究所工作报告, 1960。

INFLUENCE OF FLUOROCARBON AND HYDROCARBON EMULSIFIERS ON THE RATES OF EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE AND α, β, β -TRIFLUOROSTYRENE

WANG DE-HUA, LIU GUO-QUAN, WU CHENG-JIN AND HU YA-DONG

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Rates of emulsion polymerization of styrene and α, β, β -trifluorostyrene were measured dilatometrically in the presence of different emulsifiers. The following emulsifiers were used: fluorocarbon carboxylates, $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$, $n=6, 8, 10$ and $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CFCICF}_2)_3\text{COOK}$, and hydrocarbon carboxylates $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$, $n=7, 11$. Polymerization rates of α, β, β -trifluorostyrene are lower than that of styrene. With hydrocarbon carboxylates as emulsifiers, polymerization rates of styrene and α, β, β -trifluorostyrene are both greater than that with fluorocarbon carboxylates. In the ω -hydroperfluorocarboxylate series, $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOK}$ $n=6, 8, 10$, the $n=8$ salt gave the best result.