

几种乙烯氟代衍生物的合成与聚合反应*

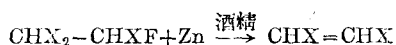
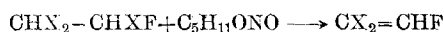
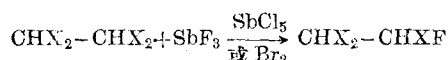
Г. С. Колесников

众所周知,乙烯氟代衍生物,如氟乙烯,偏氟乙烯,三氟乙烯和四氟乙烯都可以聚合而生成高

* 本文系作者在 1958 年 10 月来我国讲学的讲稿.

分子化合物。文献中有很多关于含有其他卤素元素的氟乙烯聚合的报导。記載着 1-氟-1-氟乙烯, 1-溴-1-氟乙烯, 1-氯-2,2-二氟乙烯, 三氟氯乙烯, 三氟溴乙烯的聚合, 但对于 $\text{CHF}=\text{CHX}$ 和 $\text{CHF}=\text{CX}_2$ (X——为氯或溴原子) 型的衍生物能否聚合和生成聚合物的性質却没有报导。

这些化合物可以看成或是氟乙烯的衍生物, 或者是相应的卤乙烯或偏卤乙烯的氟代衍生物, 研究这些化合物, 可以解釋在这些化合物上以氟原子取代氢原子, 如何影响聚合能力和生成聚合物的性質。研究对象我們选择了 1, 1-二氯-2-氟乙烯, 1-氯-2-氟乙烯, 1, 1-二溴-2-氟乙烯和 1-溴-2-氟乙烯。这些化合物的合成是按照下列方法进行的:



我們曾想将这些所得的衍生物在 100°C 下, 当过氧化苯甲酰, 异丙苯过氧化氢和偶氮异油酸二腈存在时, 在氮气介質中进行聚合。結果, 1,1-二溴-2-氟乙烯和 1-氯-2-氟乙烯在上述条件下, 不产生高聚物; 1,1-二氯-2-氟乙烯和 1-氯-2-氟乙烯在过氧化苯甲酰存在下, 进行聚合。在有触媒存在下, 阳离子聚合 (SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3) 只有 1,1-二氯-2-氟乙烯进行; 上述其余的單体皆不产生聚合体。在元素有机触媒, 如三氯化铝与四氯化钛或三丁基硼的混合物的影响下, 同样仅仅 1,1-二氯-2-氟乙烯进行聚合。乳液聚合在过硫酸钾或三丁基硼存在时, 得到了相似的结果。

1,1-二氯-2-氟乙烯的热聚合, 80 小时以后 (在 70°C 下 5 小时, 在 100°C 下 11 小时和 120°C 时 64 小时) 进行的非常不好, 聚合物产率仅达 2%。在同样条件下, 1mol % 的过氧化苯甲酰存在时, 聚合产率达 18%。聚合物的产量在很大程度上依赖于触媒的濃度, 此点可从在上述条件下, 过氧化苯甲酰不同濃度时的实验結果看出 (圖 1, 表 1)。

表 1 在过氧化苯甲酰存在下, 1,1-二氯-2-氟乙烯的聚合

引發剂的濃度 mol %	聚合物产率 %
0.0	2.0
0.2	9.4
0.4	15.8
0.6	16.6
0.8	17.4
1.0	18.1

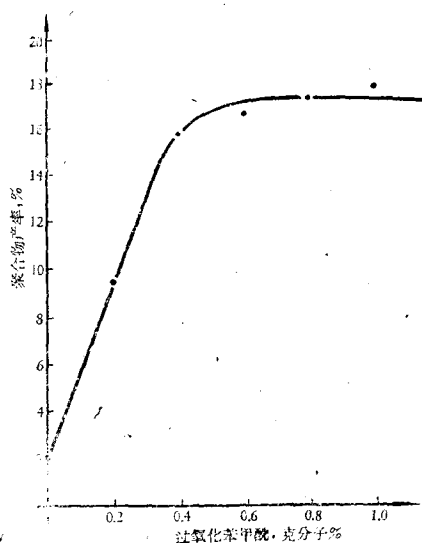


圖 1

为闡明 1,1-二氯-2-氟乙烯聚合時間对聚合物产率的影响曾于 100°C 在 1mol % 过氧化苯甲酰存在下, 作了一系列的实验, 結果列于圖 2、表 2。

从圖 2 看出, 聚合物产率随聚合時間增長而升高, 而产率升高是在前三小时, 此后聚合产率则为常数。按我們的意見, 此种現象解釋如下: 在开始三小时, 加入到單体中的过氧化苯甲酰全部分解或几乎全部分解, 以后则只是單純的热聚合。这种解釋恰好为 Бартлет 和 Нозака 的結果相附合, 他們研究了过氧化苯甲酰在不同溶剂中的分解。肯定了在 79.8° 經四小时添于四氯乙

表 2 100°C 下 1,1-二氯-2-氟乙烯聚合

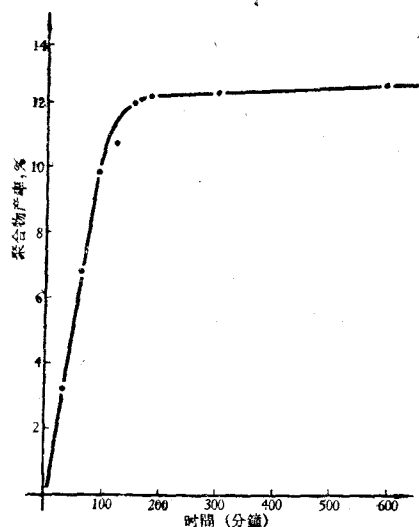


圖 2

烷中的过氧化苯甲酰, 分解 35%。自然, 在 100°C 其以更大的速度分解。为了証明上述关于在 100°C 加热三小时后, 聚合过程突然变慢的解釋, 我們在有 0.5mol % 过氧化苯甲酰时, 50°C 下, 即較低温度下, 进行 1,1-二氯-2-氟乙烯的聚合。在这种温度下, 过氧

化苯甲酰分解是極慢的, 在 50°C 下聚合繼續了 800 小时, 每隔 12—14 小时, 停止 10—12 小时, 在停止時間, 进行聚合的封管被保存在冷却器中(約 -5°C), 故实际上算成在此時間內沒有聚合进行。所得結果見圖 3, 在这些結果的基础上計算了 1,1-二氯-2-氟乙烯一級反应聚合速度常数。

表 3 50°C 时, 在 0.5 mol % 过氧化苯甲酰存在下, 1,1-二氯-2-氟乙烯聚合

聚合時間, 小时	聚合物产率, %	反应速度常数 $\cdot 10^7$ 秒 ⁻¹
1	0.1	2.56
3	0.3	2.77
7	0.6	2.38
20	1.7	2.34
40	3.4	2.38
60	5.06	2.39
80	6.83	2.45
200	17.00	2.59
350	26.74	2.47
500	36.4	2.52
800	50.9	2.47
平均		2.48

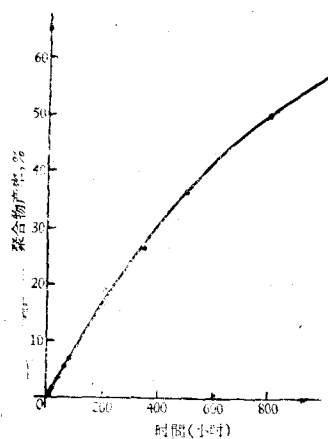


圖 3

1,1-二氯-2-氟乙烯聚合速度常数非常小, 同时它的聚合速度常数小于甲基丙烯酸甲酯聚合速度常数約两倍。后者是在与前者極相近的条件下进行的 (50°C, 过氧化苯甲酰的濃度为 0.41 mol %), 甲基丙烯酸甲酯平均聚合速度常数, 我們按 Шульц 和 Харборн 的数据計算等于 $1.87 \cdot 10^{-5}$ 秒⁻¹ (見圖 4)。

曾經測定 1,1-二氯-2-氟乙烯和 1-氯-2-二氟乙烯聚合体的玻璃化温度(T_g)和分子量。在 50°C, 于 0.5 mol % 过氧化苯甲酰存在下, 所得 1,1-二氯-2-氟乙烯聚合物 T_g 为 71°C, 分子量为 7560。在相同条件下, 所得 1-氯-2-氟乙烯聚合体的 T_g 为 77°C, 分子量为 8600 (見圖 5 与圖 6)。

我們曾得到 1,1-二氯-2-氟乙烯与苯乙烯, 偏氯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯腈, 2-甲氧基苯

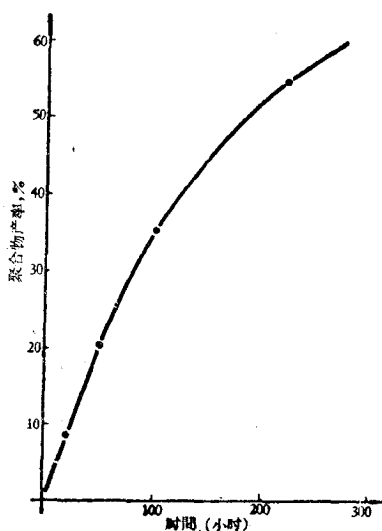


圖 4

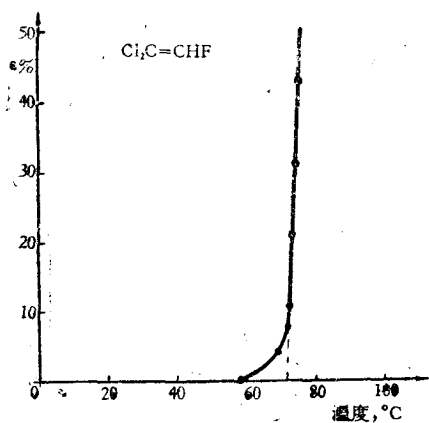


圖 5

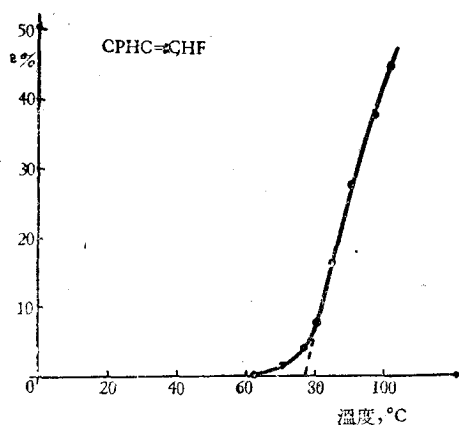


圖 6

乙烯, 2-乙氧基苯乙烯的共聚体; 1-氯-2-氟乙烯与苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯腈的共聚体, 共聚合或是在过氧化苯甲酰存在下的本体聚合, 或是有过硫酸钾存在时乳液聚合。测定了共聚体的 T_g , 并指出了 1,1-二氯-2-氟乙烯, 1-氯-2-氟乙烯, 1,1-二溴-2-氟乙烯和苯乙烯和烷氧基苯乙烯共聚体有趣的特性。我们所得的氟卤素乙烯与甲基丙烯酸甲酯共聚体 T_g 为 $105-115^\circ$ (低于聚甲基丙烯酸甲酯的 T_g), 这一点与有名的论点; 即共聚物的 T_g 永远低于具有最高 T_g 组成共聚体的单体的聚合体的玻璃化温度。但是 1,1-二氯-2-氟乙烯, 1-氯-2-氟乙烯和 1,1-二溴-2-氟乙烯与苯乙烯和 2-烷氧基苯乙烯的共聚物破坏了上述论点。所有得到的共聚物的 T_g 都高于聚苯乙烯和氟卤乙烯聚合物的 T_g , 在所有情况下都为 100°C (见图 7—10)。我们认为这种 T_g 升高, 是由于一个聚合链上的氟原子和另一聚合体链上苯核上的氢原子之间产生氢键的结果, 而使聚合物分子包的更紧密。由于共聚体不规整的结构, 这种氢键看来生成很少, 因而 T_g 只升高 20°C (与聚苯乙烯相比)。当将共聚体混合时, 如 1,1-二氯-2-氟乙烯聚合体与聚苯乙烯, T_g 并不升高, 在热机曲线上有两个 T_g , 一个为聚乙烯的, 另一个则为 1,1-二氯-2-氟乙烯之 T_g (图 11)。以 95 mol % 苯乙烯和 5 mol % 1,1-二氯-2-氟乙烯混合物 (即有过量苯乙烯存在下) 进行

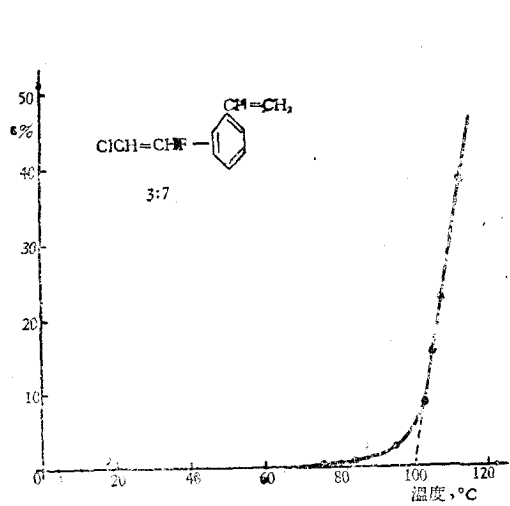


圖 7

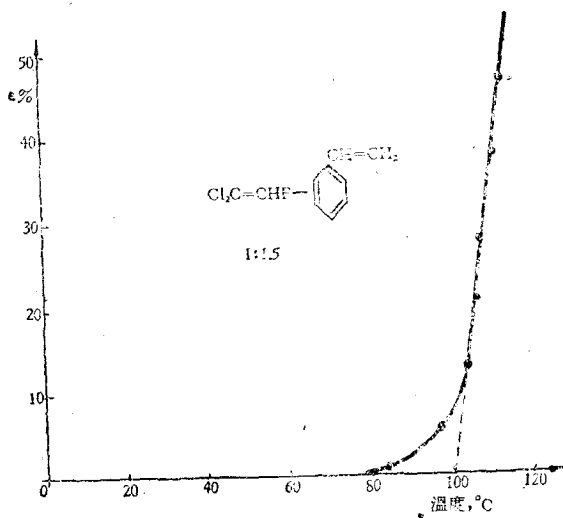


圖 8

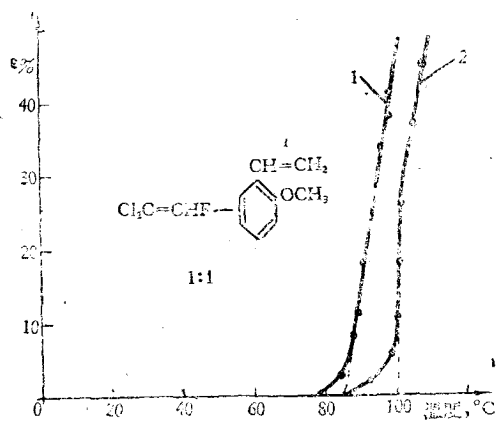


圖 9

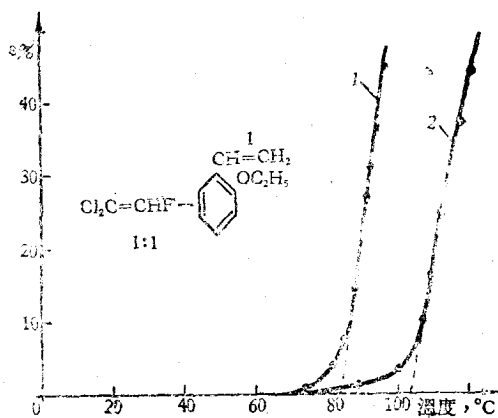


圖 10

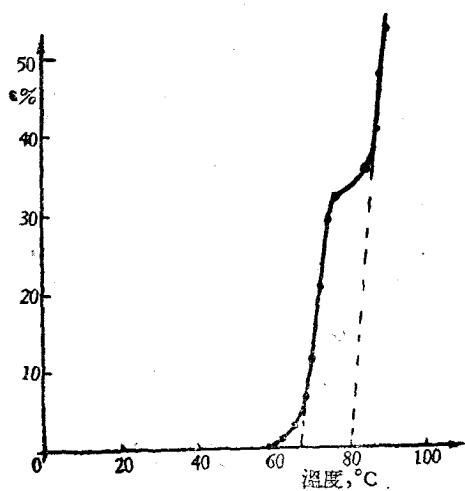


圖 11

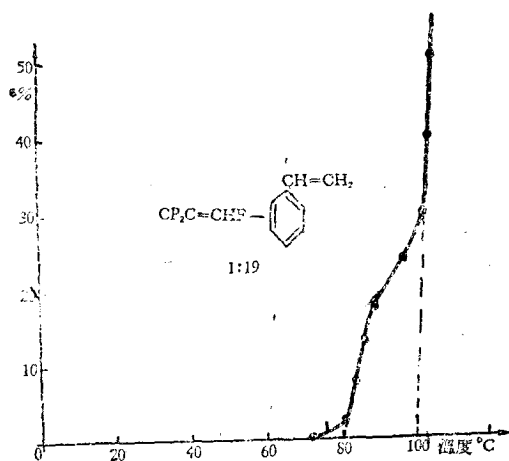


圖 12

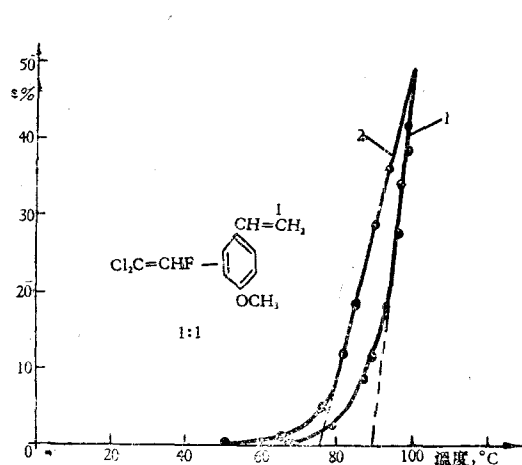


圖 13

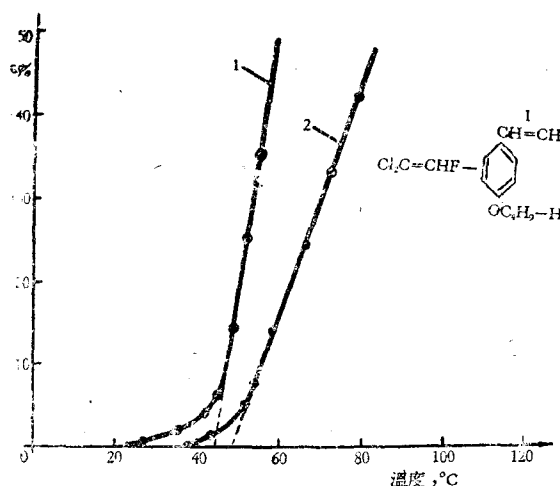


圖 14

聚合, 所得共聚体同样有两个 T_c , 一个是聚苯乙烯的, 另一个是 1,1-二氯-2-二氟乙烯与苯乙烯共聚体的 T_c 。说明是产生了共聚体和聚苯乙烯的混合物(圖 12, 13, 14)。

为了估价引入氟原子到偏氯乙烯, 氯乙烯, 偏溴乙烯分子中对其聚合能力的影响, 我們测定了这些单体在与苯乙烯共聚时的相对活性。我們采用了 Mayo 和 Lewis 的方法, 按下式计算了相对活性的数据。

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]} - \frac{1}{P} \lg \frac{(1-P)[M_1]/[M_2]}{(1-P)[M_1^0]/[M_2^0]}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{(1-P)[M_1]/[M_2]}{(1-P)[M_1^0]/[M_2^0]}} \quad P = \frac{1-r_1}{1-r_2}$$

r_1 和 r_2 为单体相对活性。

$[M_2^0]$ 为单体在原料中克分子浓度。

$[M_1]$ 和 $[M_2]$ 为聚合转变时单体克分子浓度。

单体转变成共聚体的程度不超过 20%, 聚合是在 100°C, 在 1 mol % 过氧化苯甲酰存在下进行的。所得结果列于表 4。表中并列有偏氯乙烯、氯乙烯与苯乙烯共聚时, 相对活性的数据(圖 15, 16, 17)。

表 4 与苯乙烯共聚时单体的相对活性

M_1	M_2	r_1	r_2
1,1-二氯-2-氟乙烯	苯乙烯	0.03 ± 0.01	3.6 ± 0.1
偏氯乙烯	苯乙烯	0.14 ± 0.05	2.0 ± 0.1
1-氯-2-氟乙烯	苯乙烯	0	42 ± 4
氯乙烯	苯乙烯	0.067	35
1,1-二溴-2-氟乙烯	苯乙烯	0	5.1 ± 0.3

比较 1,1-二氯-2-氟乙烯和偏氯乙烯与苯乙烯共聚时的相对活性, 表明 1,1-二氯-2-氟乙烯的相对活性小于偏氯乙烯相对活性约 8.5 倍。这样, 以氟原子代替偏氯乙烯上的氢原子使不饱和化合物进行聚合的能力降低很多。以 1-氯-2-氟乙烯为例, 可以看出在氯乙烯中以氟原子代替氢原子, 同样引导到降低聚合的能力。为了检查所得结果, 我們测定了偏氯乙烯和 1,1-二氯-2-氟乙烯的相对活性。1,1-二氯-2-氟乙烯的相对活性, 在这种情况下小于偏氯乙烯相对活性 13 倍, 此结果与其和苯乙烯共聚时的数据很好的相附合(圖 18)。

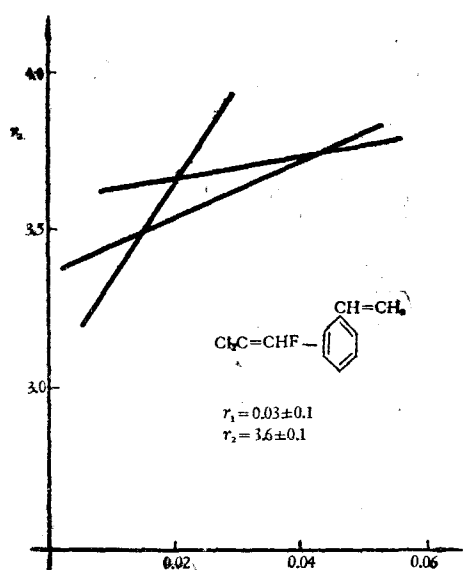


圖 15

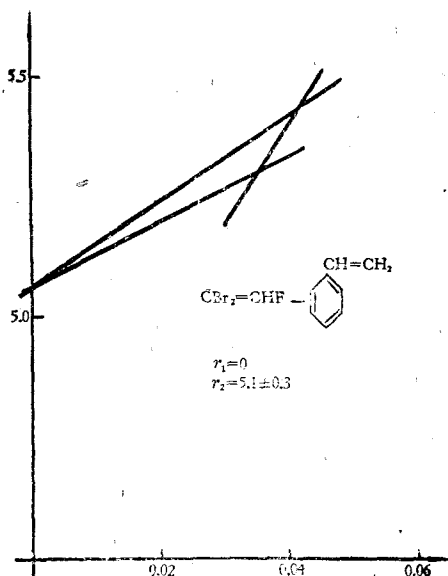


圖 16

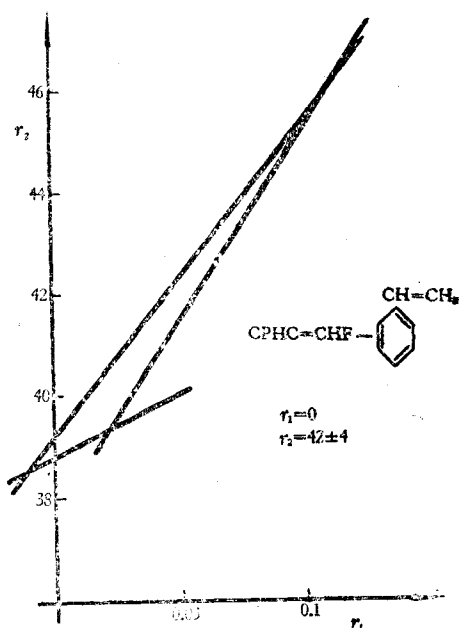


圖 17

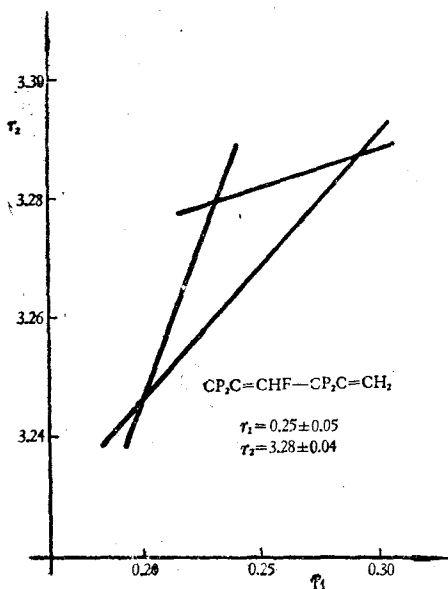


圖 18

在偏氯乙烯和氯乙烯中，以氟原子代氢原子时，减少聚合和共聚合的倾向，按我们的意见可解释为；由于这种取代的结果，降低不饱和化合物分子可极化性的原故。

[胡亚东 译]