

二氯乙烷与苯及氯苯的共縮合反应*

П. С. Колесников

共縮合反应引起了很多学者的兴趣,例如 Коршак, Фрунзе^[1-3], Evans 及其合作者^[4], Izard^[10], Edgar^[11,12] 等研究了混合聚酰胺和聚脂的合成。然而到现在为止,主要研究了在共聚物与單体混合物組成相同时,單体混合物組成对其縮聚物性质的影响,这样所得到的規律只能說明單体反应能力相同的共縮合反应,当單体混合物反应能力不同时,那末在縮合过程中,由于單体混合物消耗掉的速度不同,共縮合物的組成也将不断改变。

正因为要說明这个问题,我們就进行了 1, 2-二氯乙烷与苯及氯苯的共縮合反应,并以三氯化铝为催化剂,由这个反应所得到的共縮合物,含有卤素,很易分析。在这个工作以前,还没有人研究过这种共縮合反应的过程。

共縮合反应可按下面的方法进行: 在一个三口瓶中放入 1, 2-二氯乙烷及芳香烴类,中間一口裝有攪拌器,左边裝迴流冷凝器,另一口以便加入接触剂,此外还需裝有抽出試样的装备,使能很快地抽出一定量的試样,注入已有稀盐酸的瓶中,反应瓶放在溫槽中(誤差不大于 $\pm 0.02^\circ$),待需要溫度达到后,即加入一定量的接触剂。

30 分鐘取一次試样,試样的体积最好一定。将取出的試样注入稀盐酸中,然后将苯加入,并用蒸餾水洗五次,以氯化鈣干燥之。已去水的苯溶液倒出,剩下的氯化鈣再以干苯抽提,将此抽提液并入第一次倒出的干苯中,过滤并蒸去苯,氯苯及二氯乙烷殘渣与醇共煮,以便将低分子共縮合物抽提出来。不溶部分則在水流上加热(开始时是在水泵 15—20 毫米半小时,然后在 3—4 毫米 1 小时)。把这样得到的共縮合物称好,并測定其分子量及含氯量(分子量可按 Staudinger 公式計算, $K = 1.8 \times 10^{-4}$)。由此可按氯的含量可測定平均分子量及聚合系数。

为了說明溫度对共縮合过程的影响,同时在 60° , 65° , 70° 和 75° 进行反应而其他条件不变,即苯与氯苯之比为 1:1, 芳香烴与二氯乙烷之比为 1.5:1, 三氯化铝为芳香烴的 3 克分子%。

随着溫度的提高,二氯乙烷与苯及氯苯共縮合的速度也提高。溫度达 $70-75^\circ$ 时,反应很剧烈,在最后阶段,則同时形成交联。在 70° 时經過 270 分鐘形成三向結構体,在 75° 則經過 180 分鐘形成三向結構体(見圖 1)。

共縮合物的产量(A)与時間(t)在不同溫度(T)(其它条件相同)时的关系,可用一系列凸形的曲綫表示出来,而且很接近这样的关系式

$$A = \beta t^n$$

* 本文系作者在 1958 年 10 月来我国講学的講稿。

或是

$$\lg A = \lg \beta + \mu \lg t$$

β 是一分钟内共缩合物的产量, 而 μ 是表示封闭速度的因素。

把实验数据处理后发现 $\lg \beta$ 有规律地随着温度的提高而改变(见图 2)。此时 μ 已不随温度改变而等于 0.71。估计到这一点, 那末在实验进行的条件时, $A = f(t, T)$, 则接近于 $A = 10^{0.038(T-65.3)} \cdot t^{0.71}$ 。

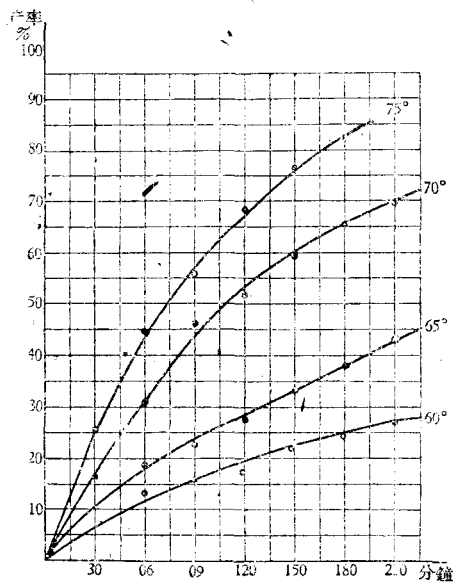


圖 1

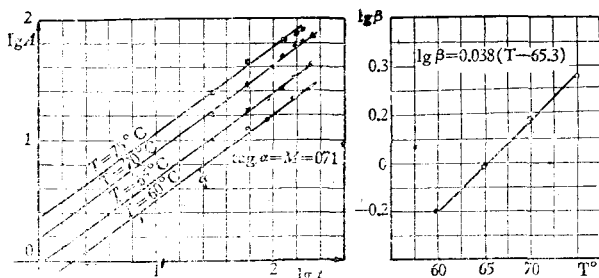


圖 2

实验值和计算值是一致的, 误差较大的是在 75°C 反应继续到 120 分钟后, 在反应混合物是其他的比例时, 看来也可导出类似的公式。

随着共缩合反应的时间增加, 其缩合物中氯的含量也增加。这说明在反应混合物中的苯与二氯乙烷的反应能力大于氯苯与二氯乙烷反应的能力, 因此在反应混合物中氯苯的含量就增多了。

分析了氯的含量后发现:

$$\frac{n}{m} = \frac{34.05}{\% \text{Cl}} - 1.831$$

n = 共缩合物中 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的含量

m = 共缩合物中 $-\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_2-$ 的含量

n/m 之比是在共缩合物主链上占有一个分子氯苯基的苯基数

如果苯与氯苯和二氯乙烷的反应速度一样, 那 n/m 之比在整个缩合过程中不变, 而等于开始时苯与氯苯之比。然而随着反应时间的增加, n/m 之比值减小, 即使在反应开始阶段 n/m 之比已不等于起始物中苯与氯苯之比而显示了苯、氯苯与二氯乙烷反应速度的不同。

由图 3 可见共缩合物中 $-\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_2-$ 的含量随着高分子化合物产率的增高而增高, 但看来与反应温度的关系不大; 也就是说单体的相对活度很少随着温度的改变而改变。

由图 4 可见反应温度提高不仅增加了共缩合物的产量, 而且也提高了聚合系数。由于共缩合物中氯的含量不是常数, 所以克分子数也是变数, 所以聚合系数比分子量更能说明问题。

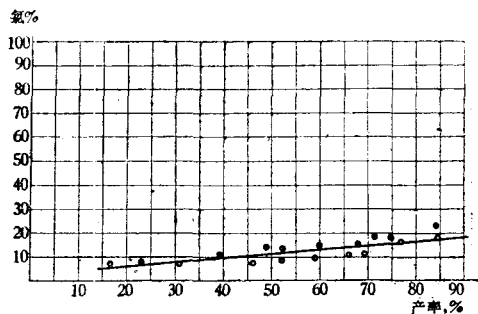


圖 3

由图 5 可见共缩合物产率未到 50% 时, 聚合系数是 20—25, 当产率达到 50% 时, 聚合系数就增长很少; 看来, 此时共缩合物的形成基本上是由于形成的高聚物分子与单体的作用。随着单

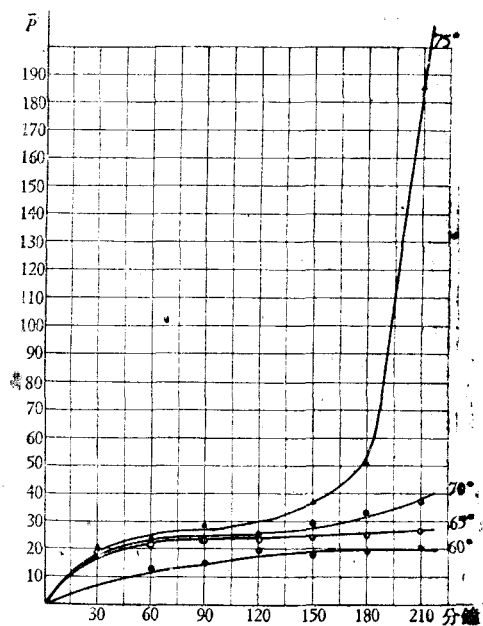


圖 4

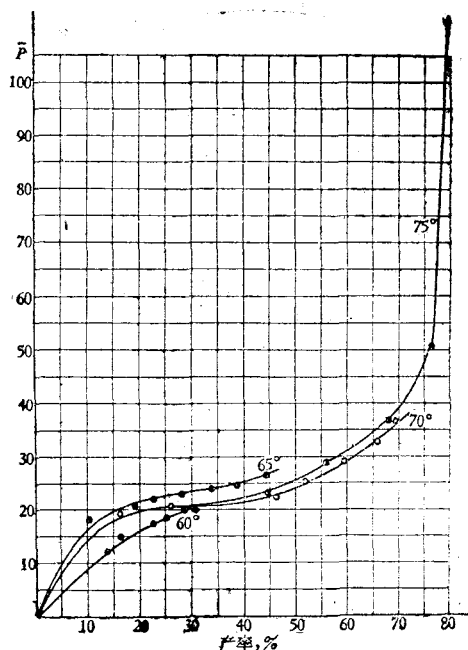


圖 5

体的耗尽,形成的大分子就作为芳香族的成份参与共缩合,所以产率改变虽不多,但聚合系数却大大增长了。在 75° 时,当产率由 70% 增长到 80% 时,聚合系数要增长 5 倍。

下面是研究催化剂浓度对共缩合时间的影响,实验方法同前。“苯:氯苯”等于 1:1;“芳香烃:二氯乙烷”等于 1.5:1(都是克分子比)。反应温度是 $65 \pm 0.02^{\circ}$,三氯化铝的浓度对芳香烃总量的比为 1.5—12 克分子%。

由圖 6 可見催化剂浓度增加,二氯乙烷与苯及氯苯的共缩合速度也增加;在其它共缩合反应中,这种现象也可見到^[13,14]。在三氯化铝浓度为 1.5 克分子% 时共缩合速度不大,共缩合物产

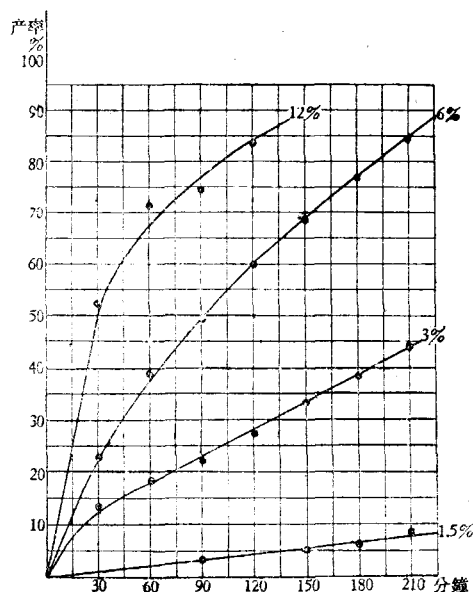


圖 6

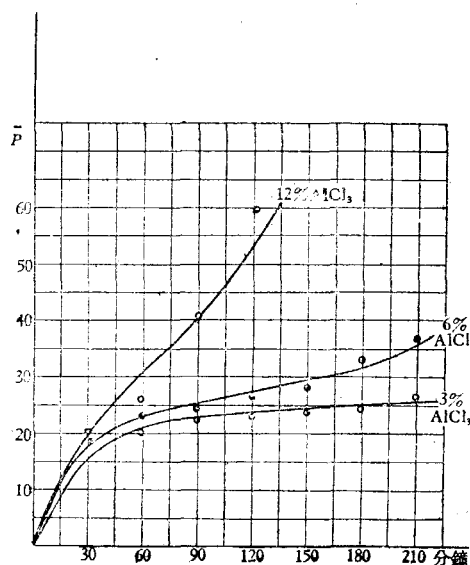


圖 7

率在反应开始后 90 分鐘是 2.0%，催化剂濃度提高到 3 克分子 % 时，则在反应开始后 90 分鐘产率达 22.6%；再将催化剂濃度提高到 6 及 12 克分子 %，产率达理論值的 49% 和 74.3%。

提高三氯化鋁的濃度不仅增加共縮合速度，看来，同时也增加了共聚体的支鏈程度。因为当三氯化鋁的濃度是百分之十二的克分子数时，反应經過 120 分鐘，就有三向物生成，而当三氯化鋁濃度較低时，即使反映時間延長，也沒有三向結構的共聚体生成。当提高三氯化鋁的濃度也增加共聚体的聚合系数（見圖 7）。

由圖 8 可見当产率达 65% 时，聚合系数很少改变，看来共縮合物分子的形成主要是由于已形成的分子与單体間的反应。然而当产率超过 65—70% 时，聚合系数显著增加，正和上面講的一样，此时共縮合物的分子也作为芳香屬的組成参与了反应。当然，只有当共縮合体的濃度已大大超过芳香烴的濃度时，才能参与反应。

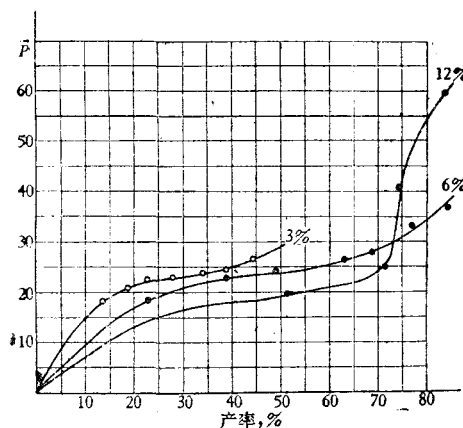


圖 8

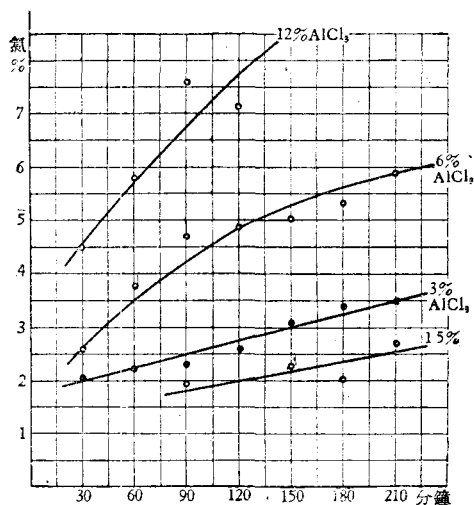


圖 9

随着反应時間的增長，共聚体中氯的含量也增加，三氯化鋁的濃度愈高（見圖 9），共聚体中氯的含量也愈多。这似乎可認為当催化剂濃度增加时，氯苯的相对活度也提高，但仔細研究，則問題并不在此，而是由于共聚体的产量增加而含氯量增加。事实証明共聚体中 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 的增加是与共聚物的产量成正比（見圖 10）。 n/m 的比例不論催化剂濃度是多少都大于一，可見氯苯与二氯乙烷的反应速度，比苯对二氯乙烷的反应速度小。

当比較温度和催化剂濃度对共縮合反应影响时，其类似点頗多，增大温度和催化剂濃度則共縮合速度、聚合系数都增加，最終網狀結構物的产率等于或大于 85%，但它們之間也有不同点，就是催化剂的濃度对共聚体支鏈化的影响比温度对其影响更大。

在 75° 时，催化剂濃度 = 30%，聚合系数（在形成網狀結構前）为 185.5，而三氯化鋁濃度 = 12 克分子 % 时，聚合系数是 59.7，这說明催化剂濃度增加，大大地增加了活化中心，开始了鏈的增長，而增加了共縮合物的支鏈化。所以催化剂对網狀結構形成的影响要大于温度对它的影響。

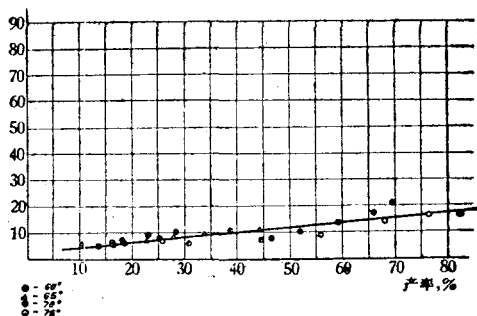


圖 10

在反应第一阶段,当温度提高时,共縮合体聚合系数增長不大,当产率到 50% 时,聚合系数的增加已可觉察。当提高催化剂濃度时,則聚合系数的增加要在产率到 65% 时才觉察。此时支鏈的形成不能为我们觉察,可能是因为用粘度法测定分子量只涉及到共縮合物的綫形分子。

我們也研究了芳香烴比例对縮合过程的影响,实验方法与上同。苯与氯苯的比例是 1:0, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50 和 0:1, 当其比例是 1:0 和 0:1 时氯苯与二氯乙烷縮合的反应

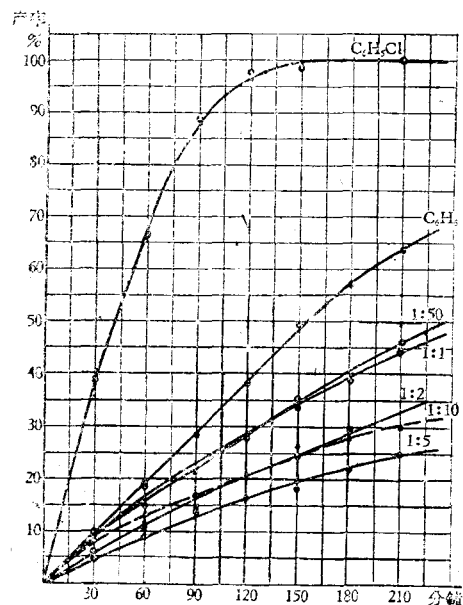


圖 11

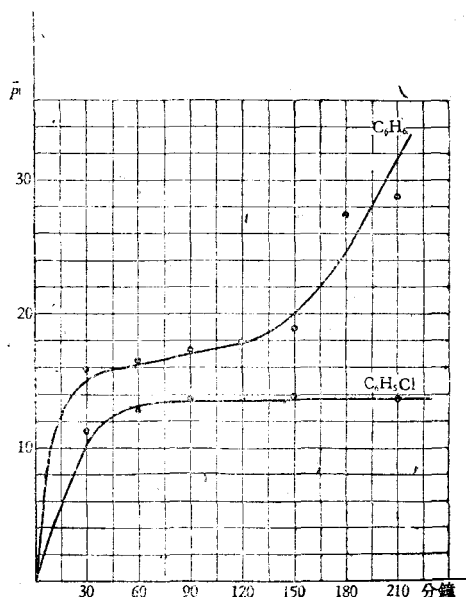


圖 12

速度要大得多(見圖 11),而聚合系数則在苯与二氯乙烷縮合时的产物,比在氯苯与二氯乙烷縮合时的产物要大(見圖 12)。

苯与二氯乙烷共縮合物聚合系数变化的异常可解釋如下:在开始阶段高聚物形成是由于已形成的的大分子和二氯乙烷及苯的作用。当苯的濃度还很高时,限止鏈增長的裂解作用很均匀地發生。然而当聚合物濃度足够大时,并已足够和苯的濃度相比拟时,两个鏈的增長的反应就有了竞争——由于已形成的大分子与苯及二氯乙烷作用所發生的鏈的增長及由于形成的大分子与二氯乙烷及已形成的大分子作用所發生的鏈的增長。随着共縮合反应的进行及聚合物产量的增加,第二个反应更主要,并使聚合系数激增。在“氯苯与二氯乙烷”的两組分体系中,经过 90 分鐘,聚合系数已达最高值(接近 14),并不再繼續变化。看来,此时聚合物的形成是由于已形成的大分子与二氯乙烷及氯苯的作用。

必須考虑到,在反应过程中形成的共縮合物与三氯化鋁生成的复合物比任何起始用的芳香烴与三氯化鋁生成的复合物更牢固。在二氯乙烷与苯共縮合时,末端带苯基的聚合物与三氯化鋁形成的复合物,看来比末端带氯苯基的聚合物与三氯化鋁形成的复合物更稳定。后者的較不稳定使其分解而聚合物跑到外層(对复合物而言),也就較少地参加鏈增長的反应。

聚合物分子愈長,形成支鏈的机会也愈多。因为不仅是末端的芳香环,而聚合物鏈中間的芳香环也与三氯化鋁形成复合物。氯苯与三氯化鋁生成的复合物不稳定可能是由于空間阻碍,这就阻止了三氯化鋁与其生成复合物,并且也降低这种复合物的稳定性。除此以外,与極性也有关。当末端是苯基时,則此时苯环具有負电性,大家知道,三氯化鋁很易和帶有負电性的原子或基团作用而形成稳定的复合物。当末端是氯苯基时,則降低了芳香核的負电性(甚至可能改变电

性的符号),这样就降低了它与三氯化铝形成复合物的稳定性。

末端带有苯环的聚合物与三氯化铝生成稳定性很大的复合物,使在苯与二氯乙烷共缩合时随着反应时间的增加,聚合物分子量的增长大大超过这些分子数的增加。在“氯苯与二氯乙烷”的二组分体系中由于末端氯苯基与三氯化铝形成的复合物易离解,聚合物的分子量很低。因为离解再生的三氯化铝又重新参与共缩合反应,所以聚合物分子的总数将较大,而且聚合物的总产量也增加。

在三组分体系“苯—氯苯—二氯乙烷”中,不论苯与氯苯的比例如何,随着反应时间的增长,共聚体产率及聚合系数都提高。如以部分氯苯代苯,则聚合速度降低。当芳香烃混合物中苯含量为 9—17 克分子 % 时,共缩合物的产量最低,再增加氯苯含量则提高了产量;当氯苯代替了全部苯时,则高聚物的产率达到最高值。由图 13a 可见,仅以 2% 克分子苯代替氯苯,共缩合反应

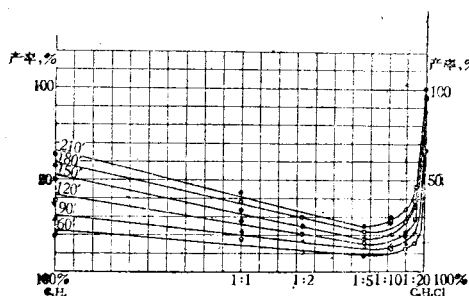


圖 13a

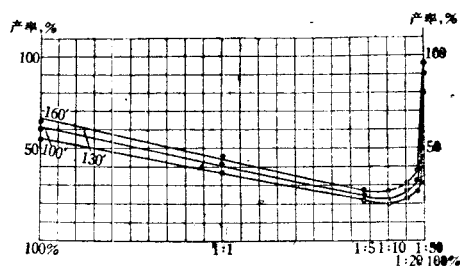


圖 13b

的速度已大大降低。由图 13b 可见某些不饱和化合物的二组分体系共缩合时也会发生同样的情况,当很快地加入少量的单体于另一种单体中,则降低了共聚合反应的速度,但只到一定的极限,当再增加单体时,则又增加了反应速度。

不论苯与氯苯的比例如何,随着反应时间的增加,苯较快地用掉,而随反应时间的增加氯苯的含量就增加而使共缩合物中氯的含量增加,因为此时在反应混合物中氯苯的含量比原始混合物中为多。

因为苯的相对活性比氯苯大得多,所以苯参与反应要比按原始混合物中芳香烃比例所估计到的要快得多。

以少量苯代氯苯使共缩合物产量减小的原因可能如下:当苯含量少时,则在反应最初阶段形成共缩合物时,一定尽可能地消耗苯以形成末端带有与三氯化铝作用生成的稳定复合物(因苯的活性比氯苯大)。此复合物与氯苯的反应速度就很小,因氯苯是活性小的芳香烃。但此复合物与苯的反应速度也很小,因为此时苯的浓度已不大。当苯与氯苯之比为 1:5—1:10 时,共缩合反应速度最小(见图 14)。当在反应混合物中苯的含量很小时(为芳香烃总数 2 克分子 % 时),在最初阶段并非与全部三氯化铝形成复合物,而只是与部分三氯化铝作用,而其余的三氯化铝用来促使氯苯与二氯乙烷缩合时链的增长。在较后的阶段中,此时可看作是氯苯与二氯乙烷的二组分体系,而速度较快。此时 n/m 实际上等于

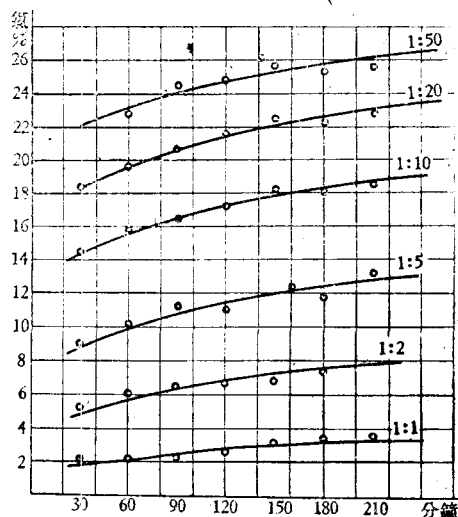


圖 14

零,并且共縮合物中氯的含量等于共聚(氯苯)乙基中氯的含量。

可确信在反应最初阶段,三氯化铝的复合物比較弱,因在大多数情况下共聚物分子末端主要含有氯苯基。

随着活泼芳香烃(苯)的增加,反应速度也增加,因此当二氯乙烷与氯苯及苯共縮合时,反应速度决定于苯,因为末端苯及苯乙基的含量都决定于苯的濃度。

我們假定芳香烃的活性对含有末端基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的聚合物鏈的关系如下:

$$r = \frac{n_0/m_0}{n/m}$$

r ——氯苯的相对活度(以苯为 1);

n_0/m_0 ——起始混合物中苯与氯苯的比例;

n/m ——共聚体中由实验数据所得到的苯与氯苯之比(在共縮合反应开始阶段)。

下表中的 r 是按实验数据计算而得。

氯苯的相对活度

起始物中苯与氯苯的比例	r
1:1	0.07
1:2	0.10
1:5	0.08
1:10	0.10
1:20	0.10
1:50	0.12

注: r 的平均值是 0.10 ± 0.02

当二氯乙烷与苯及氯苯互相作用时,苯的相对活度几乎比氯苯大 10 倍。由此也可见到芳香烃相对活度与單体的比例无关。

在三组分体系中,随着氯苯含量的增加,聚合系数却降低,这也很自然,因为当單独的二氯乙烷与氯苯共縮合时,聚合系数比二氯乙烷与苯共縮合时为低(見圖 15)。

由圖 16 可見,聚合系数的改变与产率有关。乍看起来,很难解释,似乎二氯乙烷与苯共縮合的聚合系数較小(50%),实际上苯与氯苯之比为 1:10, 1:5, 1:2 和 1:1 时比苯与二氯乙烷的聚合系数要超过很多。原因可解释如下:当苯核上有取代基时,

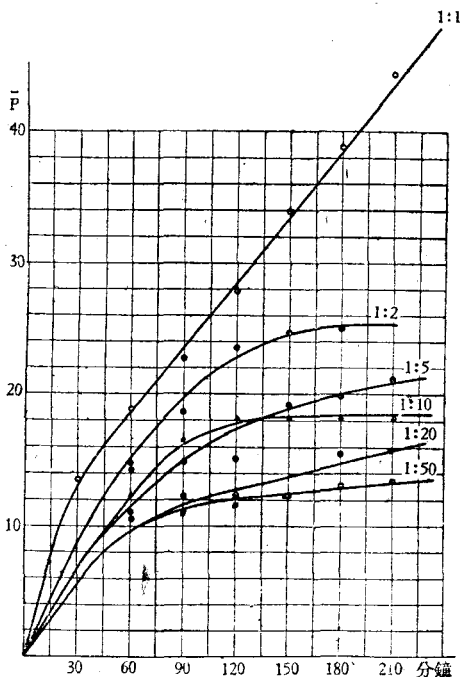


圖 15

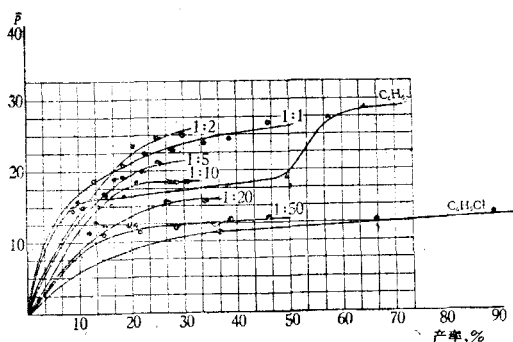


圖 16

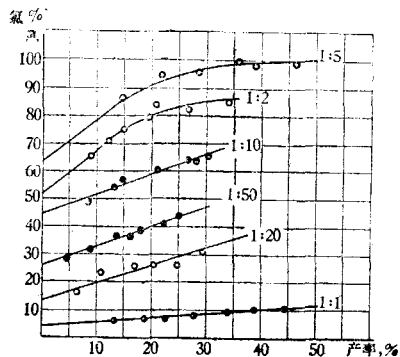


圖 17

降低支鏈的形成。当苯与二氯乙烷共缩合时,即使苯过剩 20% 时,三向产物也能形成,但当氯苯与二氯乙烷共缩合时,只在等当时才形成三向产物。也就是说苯核上的取代基阻止支鏈的形成^[14]。当二氯乙烷与邻位二氯苯,即使在二氯乙烷过剩时三向产物也不形成^[19,20]。可见两个取代基在阻止支鏈的形成。所以当氯苯加入苯及二氯乙烷体系时,支鏈形成的可能性就减低,而聚合物末端基与单体發生的鏈的增長作用却增加。所以以部分氯苯代苯时,聚合系数增加。然而以全部氯苯代苯时,聚合系数却又减低,这可能由于当氯苯超过 90% 时,至后阶段实际上已是二组分(氯苯—二氯乙烷)体系,所以聚合系数就不大(見前)。

在苯与氯苯之比为 1:1 到 1:10 时,聚合体的产率与氯苯乙基的含量是直綫关系(見圖 17);当苯与氯苯之比为 1:10 和 1:2 时,数学方程式可表示如下:

$$B = 0.66A + 4.5(1 + C)$$

A 是产率的百分数。

B 是共缩合物中氯苯乙基含量的克分子百分数。

C 是起始混合物中氯苯与苯的克分子比。

当苯与氯苯之比为 1:1 时方程式可表示如下:

$$B = 0.15A + 4.5$$

計算值与实验数据吻合。

在氯苯含量很高时,則直綫关系就不存在。

运用上面的公式,可在芳香烴混合物組成改变較广的范围内(从苯 33.3 克分子 % 到 9 克分子 %) 計算共缩合物組成与产率的关系。此时芳香烴与二氯乙烷的比例不变。因为共缩合物的产率还决定于反应的延續時間,那么改变下列因素,可得到需要組成的共缩合物:(a) 起始混合物中苯与氯苯的比例,(b) 共缩合反应的延續時間(苯与氯苯是常数时),(c) 反应延續時間,及起始混合物中苯与氯苯的比例。

当然所找到的这种关系只能用于一定的范围内,同时这样得到的結果可为进一步奠定量的規律性准备条件,这种規律性可比上面的方程式包括更多的参量数。

为了說明芳香烴与二氯乙烷比例对共缩合过程的影响,曾經在下列条件下作了实验。1.2:1, 1.3:1, 1.5:1 (苯与氯苯之比为 1:1), 其它条件如上。在所有以上比例随着時間的增加,共缩合物产量也增加(見圖 18)。二氯乙烷的增加降低共缩合物的产率。当芳香烴与二氯乙烷之比为 1.5:1 时,210 分鐘后,产率为 44.4%。当 1.3:1 时則降至 23.7%, 1.2:1 时为 20.2%。可能这时二氯乙烷有溶剂的作用而降低了共缩合的速度。在所有以上进行的实验中随反应時間增加,共缩合物中氯的含量也增加,而 n/m 之比却相应地降低。

比較 n/m 在最初阶段的情况,發現这个比例并不依賴芳香烴混合物与二氯乙烷之比。因此增加二氯乙烷的含量并不影响苯与氯苯和二氯乙烷在三氯化鋁存在下共缩合反应中的相对活性。

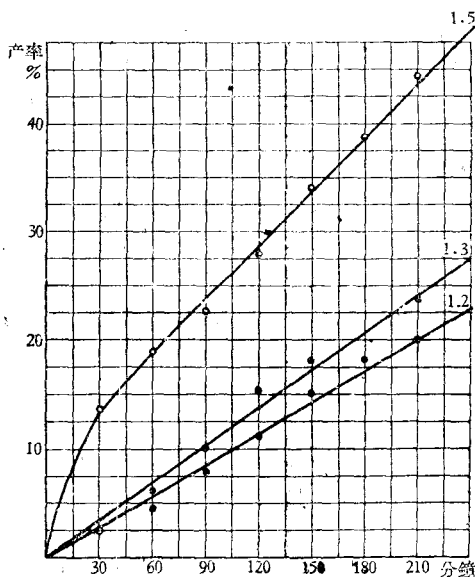


圖 18

結 論

1. 研究了反应温度时 1,2-二氯乙烷与苯及氯苯在三氯化铝存在下共缩合反应过程中的影响。
2. 指出了随反应时间的增加, 共缩合物中氯的含量也增加。这说明苯与氯苯和二氯乙烷反应时相对活性不同。
3. 找到了在反应混合物比例一定时, 共缩合物产率与反应温度, 反应延续时间有关的方程式。
4. 研究了三氯化铝浓度对 1,2-二氯乙烷与苯及氯苯共缩合反应过程的影响。
5. 指出了随反应时间的增加, 共缩合物中氯的含量也增加, 这证明了以前发现的苯与氯苯和二氯乙烷作用时有不同的相对活性。
6. 比较了反应温度改变和催化剂浓度改变对二氯乙烷与苯及氯苯在三氯化铝存在下共缩合过程的影响。
7. 研究了起始物比例对二氯乙烷与苯及氯苯缩合过程的影响。
8. 测定了氯苯相对活性的大小(以苯为 1), 并指出芳香烃的相对活性与起始物浓度无关。
9. 找到了共缩合物组成与产率, 起始物中芳香烃比例有关的实验方程式。
10. 指出了反应混合物中二氯乙烷浓度的增加减低了共缩合物的产率。

参 考 文 献

- [1] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
- [2] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 558.
- [3] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 372.
- [4] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 551.
- [5] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 561.
- [6] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 934.
- [7] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 98.
- [8] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Т. А. Дикарева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 103.
- [9] R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory & J. Sm. Chem. Soc., **72**, 2018 (1950)
- [10] E. F. Izard, J. Polymer Sci., **8**, 503 (1952)
- [11] O. B. Edgar, E. Ellery, J. Chem. Soc., 1952, 2633.
- [12] O. B. Edgar, E. Ellery, J. Chem. Soc., 1952, 2638.
- [13] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 172.
- [14] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 359.
- [15] G. Perrier, Ber., **33**, 815 (1900)
- [16] А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. Б. Заболотская, ЖФХ, **27**, 1516 (1953).
- [17] С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 83.
- [18] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 596.
- [19] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1100.
- [20] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева, А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 114.