

研究报告

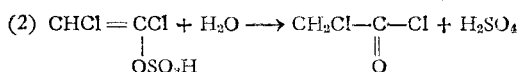
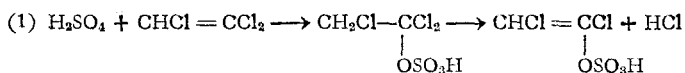
聚乙烯苯低温磺化反应的机理和温度对于速度的影响

朱秀昌 刁鈞芳*

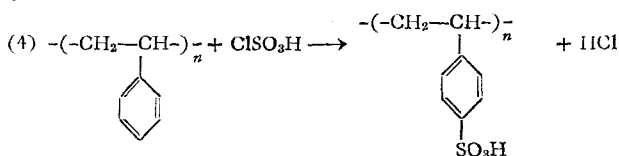
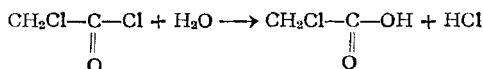
(中国科学院化学研究所)

过去我們已經报导过^[1] 聚乙烯苯在被三氯乙烯溶胀后能与硫酸在室温下进行緩慢的磺化反应,并不需要任何催化剂,反应可以进行到最終阶段(即每个苯核上有一个磺酸基团)。現在对于这个低温磺化反应再作进一步的了解,特別着重于探討其反应机理和温度对于反应速度的影响。

先叙述一下这个反应进行的情状,把交联聚乙烯苯圓球在三氯乙烯中溶胀成为柔軟的凝胶状,随后与 95% 浓度的普通硫酸混合,放在密封的玻瓶中,略加搅拌后静置于室温下,开始时并未显现任何变化,經過一定時間后,揭开瓶塞,用口向瓶口水平吹气时可发现有雾状 HCl 产生,这表示磺化反应业已开始进行,如果没有雾状 HCl 产生則磺化反应沒有进行,雾状 HCl 的存在是磺化反应进行的标志。HCl 显然是从三氯乙烯分子分解而来。从聚乙烯苯圓球与硫酸混合起到开始出现雾状 HCl 止这一段時間姑且称为誘导期,因为在这一段時間內从外表看来似乎沒有反应发生。在一定温度下如果用了浓度不同的硫酸則可发现誘导期长短是与硫酸浓度有关,用 100% 硫酸时誘导期仅有数小时,95% 硫酸約为 50 小时左右,而 85% 硫酸时长时期不見有雾状 HCl 产生。显然誘导期与硫酸中水分存在有关。水分太多时可以阻止磺化反应的发生。磺化反应开始后,雾状 HCl 逐漸增多,聚乙烯苯圓球亦有显著变化,先是堆集的体积增大,繼而有无色三氯乙烯从圓球內渗透出来,集积在圓球堆的凹下部分。如及时用吸管抽提出来,可以陆續累积总计回收 50% 以上的三氯乙烯,如不予回收,任其浮在液面,則在磺化反应終了阶段,三氯乙烯亦完全消失。显然三氯乙烯参与了反应,而磺化反应只需一部分三氯乙烯进行分解产生 HCl,其余部分三氯乙烯亦能分解但无用于磺化反应。雾状 HCl 产生最旺盛时期,在揭开瓶盖时,感觉稍有压力向外噴射,如瓶塞任其开放或松放,則所产生的 HCl 随时外泄,空气中水汽同时吸入瓶中以至不再发生雾状 HCl,磺化反应将不能順利进行甚至停止进行。故保持干燥状态的 HCl 是磺化反应必要条件之一。保証反应瓶的密封状态是产生磺化反应的关键,显然干燥 HCl 是磺化反应中所必需的。磺化后的聚乙烯苯圓球在洗净后进行元素定性分析,証明并不含有氯原子,因此三氯乙烯分子并不直接参加反应而联接到聚乙烯苯分子上去。它只是提供必要的 HCl。根据以上反应情况我們认为三氯乙烯首先与硫酸反应,整个磺化反应过程如下:

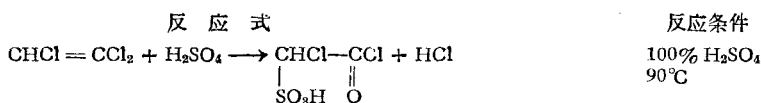


* 現在南昌中国科学院江西分院应用化学研究所。

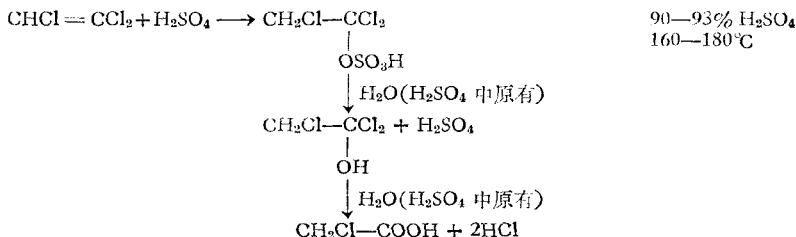


从第一个反应来看,是属于硫酸分子与烯类化合物的双键的相加作用,这是众所熟悉的反应。三氯乙烯本身在通常情况下相当稳定,遇光,热和水都不容易分解^[2]。关于硫酸与三氯乙烯的反应曾有二种不同的报导:

Guyot^[3]:



Simons 与 Chavanne^[4]:



后一反应原用以工业生产氯代乙酸,产率高达90%。硫酸浓度显然是决定这两种反应的因素之一。本文所描述的低温磺化反应条件与此并不完全相似,至少在温度上远低于上述两种反应,而硫酸浓度近于后一个反应,其相加作用应与后一个反应相似,我们并未进一步从磺化废硫酸液中去提取氯代乙酸作为证明,但在反应混合物中确曾嗅到了乙酰氯的特殊气味,可以说明上面我们所建议的第二个反应的存在。在 Simons 与 Chavanne 所提出的反应,如以制备氯代乙酸为目的时,必须随时以水补充因反应而消失的水分^[3],务使 H_2SO_4 浓度保持在90—93%。在低温磺化反应中,则并不添加水分,如果在起始硫酸中所含水分由于参加第二个反应而消失后,硫酸浓度即被提高,乙酰氯也不再被水解,但它却被用来消除第三个反应中所生成的水分而促使第三反应得以进行。因此在诱导期内所发生的反应是第一和第二两个反应,它们是消除原含于 H_2SO_4 中的水分,这就充分解释了为何硫酸浓度与诱导期长短有关系。只有在水分除尽后才开始第三个反应,这个反应所生成的氯磺酸是磺化反应能在低温进行的原因。而第三个反应的发生又只以干燥 HCl 存在为前提,所以如果使用了100% H_2SO_4 ,依 Guyot 的反应进行,同样亦能产生干燥 HCl 而引起第三个反应。诱导期显然会缩短了。至于三氯乙烯分子与 H_2SO_4 相加后形成何种结构与第三个反应并无关系。这一点就说明了在本文中所叙述的低温度磺化反应中,所用硫酸浓度可以在90—100%之间变化,除了影响诱导期外别无作用。而在 Simons 与 Chavanne 反应中欲获得氯乙酸就必须保持硫酸浓度在90—93%。由此又可得结论,凡能在低温度时产生干燥 HCl 的化合物均可用于低温磺化反应。我们曾用三氯乙烷,二氯乙烷,四氯乙烷,四氯乙烯,四氯化碳等一系列氯代烃化合物进行试验,在低温度时都不能引起磺化反应。显然这些化合物原是不能与硫酸反应的。四氯乙烯虽有与硫酸相加的可能性,但不能分裂出干燥 HCl 来,因而亦不能引起磺化反应。虽然 Guyot, Simons 和 Chavanne

的相加反应都在较高温度下进行。事实上 H_2SO_4 与烯类化合物的相加作用能在室温下进行。我們曾用三氯乙烯与 H_2SO_4 并放在紧閉的瓶中, 二者并不互溶, 三氯乙烯浮在 H_2SO_4 上。经过较长时间的静置, 亦有干燥 HCl 产生。但因接触面积太小, 反应极慢, 不易观察出来。三氯乙烯被吸入聚乙烯苯圆球中后, 再与 H_2SO_4 混合, 接触面积增加数万倍以至数百万倍, 于是反应速度亦增加同样倍数并因而显著起来。

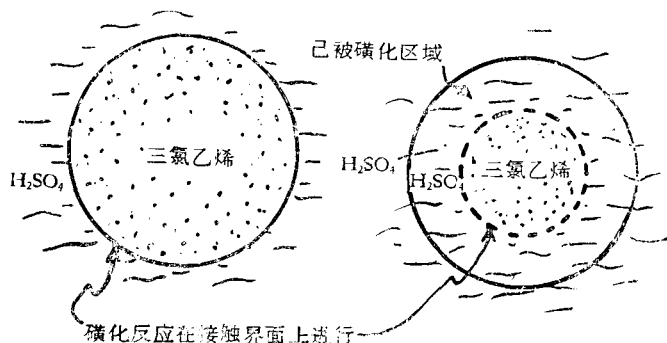


图 1 在聚乙烯苯圆球界面上进行的磺化反应

由于三氯乙烯与聚乙烯苯构成一个均匀相(凝胶), 硫酸与三氯乙烯的相加反应就在这个相与硫酸接界面上进行(图 1 (i)), 所生成的氯磺酸亦就在这个接界面上与聚乙烯苯进行磺化反应。当磺酸基团形成后, 这一区域就变为亲水性和憎油性, 因此, 作为有机溶剂的三氯乙烯在这已磺化区域内不能再逗留而被排挤出来, 硫酸替代了它的位置而渗透入聚乙烯苯内相已磺化的区域中去, 继续与更深入的三氯乙烯凝胶相接触而进行反应。反应就逐步从圆球表面向里发展(图 1 (ii)), 三氯乙烯逐渐从圆球内部被排除出来, 集結在反应混合物的表面低洼处。如不及时将其取出, 则仍与硫酸接触而继续反应, 以至完全消失为止。但这种反应对于磺化作用已没有效用或帮助。

从以上所描述的全部反应过程看来, 磺化速度决定于几个连续而相关的反应, 即三氯乙烯与硫酸的相加反应及相加物之裂解, HCl 与 H_2SO_4 的反应, H_2SO_4 在聚乙烯苯相内的扩散和氯磺酸与聚乙烯苯的磺化反应。欲分别测定各个反应的速度有待进一步研究, 此处只报导温度对于这些连续反应的实得最后速度的影响, 如图 2 所示。

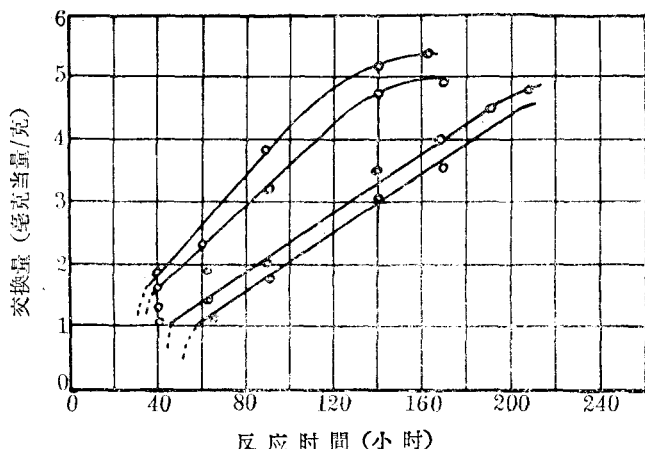


图 2 温度对于低温磺化反应速度的影响

聚乙烯苯: 交联度 10% 二乙烯苯 颗粒大小 60—80 网眼 硫酸浓度: 95%

通常的高温磺化反应是聚乙烯苯与硫酸间的反应。溶胀所用有机溶剂如二氯乙烷等并不参加反应。它的反应速度决定于硫酸在聚乙烯苯相内扩散速度与硫酸和聚乙烯苯间磺化反应。一般在十余小时即可使反应完毕而获致每个苯核上具有一个磺酸基团。现在低温磺化反应与之比较,速度显然很低,在 36°C 时约需 130 小时方达每个苯核具有一个磺酸基团(含 10% 二乙烯苯的聚乙烯苯交换量应为 4.9 毫克当量/克干树脂,图 2 中超过此交换量者乃因二乙烯苯核亦进行磺化或部分乙烯苯上具有二个磺酸基团之故),30°C 时约需 170 小时,而 23.2°C 时需 220 小时,在此范围内每降 1°C 温度,约需增加 7 小时反应时间。

实验部分

聚乙烯苯圆球 取苯乙烯单体用 5% NaOH 洗涤二次,完全除尽其中所含阻聚剂(胺类阻聚剂应用 HCl 洗涤),在减压下进行蒸馏,得无色的苯乙烯, $n_D^{20} = 1.5460$ 。取此单体 82.5 克与二乙烯苯 17.5 克(依上述方法除去阻聚剂, $n_D^{20} = 1.550$)及过氧化苯甲酰 1 克(从乙醇中重结晶过)完全溶解混合后,放在容积为 2 升的三颈瓶中,加入蒸馏水 600 毫升,水中已溶有硫酸钠 3 克(化学纯)及聚乙烯醇 0.5 克(其 4% 水溶液在 20°C 时粘度为 6 厘泊)。配以温度计及迴流冷凝管与搅拌器,在水浴中热至 85~90°C,搅拌 7 小时,聚乙烯苯圆球已固化,乃停止搅拌,在 85°C 继续加热 16 小时使聚合完全。滤出圆球,得 95.4 克。粒度在 60—80 网眼之间(颗粒大小与搅拌速度及聚乙烯醇用量有关)。用沸水洗涤二三次,除去圆球表面粘附的聚乙烯醇,最好再用甲醇洗涤一次,则在显微镜下观察圆球表面成为光洁无聚乙烯醇丝毛,最后磺化产品在未与金属接触过的情况下能成为洁白无色的透明体。

聚乙烯苯的低温磺化 取上述洗涤过的干燥聚乙烯苯圆球 20 克共四份,分别放入容积为 250 毫升的磨口有盖广口瓶中。磨口必须紧密不漏。将蒸馏过的无色三氯乙烯(工业用,沸点 85°~87°C, $n_D^{20} = 1.4751$) 60 毫升分作若干次加入广口瓶中,每次均进行搅拌,使聚乙烯苯圆球溶胀均匀。全部颗粒都成为冻胶状。然后加入 95% 硫酸 100 毫升(北京试剂厂三级纯,比重 1.84),用玻棒略加搅拌,使硫酸与圆球充分混合,此时圆球成为淡褐色,并无发热现象,开始计算反应时间。将广口瓶密闭,分别放入恒温箱中保持于 36°C, 30°C, 23.2°C 及 20°C 温度。24 小时以后,开始观察有无雾状 HCl 产生,其法即揭开广口瓶盖,用口轻吹,水平掠过瓶口,如有 HCl 产生,即可见有白色淡雾从瓶内射出,表明磺化反应开始,初起时雾极少,以后每隔一定时间(20—50 小时)用干燥瓷匙从瓶内勺取圆球约 2—3 克,依下述方法测定其磺酸基团含量。嗣后 HCl 产生渐旺盛,在揭开瓶盖时感觉稍有 HCl 压力从瓶内推开瓶盖。此时可见有无色三氯乙烯浮在反应物之上部,可用吸管立即抽取出来,以后须随时进行吸取三氯乙烯。至反应終了阶段,不再有三氯乙烯渗出,总计可回收 30—40 毫升三氯乙烯。即使反应达終了阶段而雾状 HCl 产生始终极旺盛,用口轻吹瓶口时,白色雾可长达半米以上。这个现象是磺化反应极为顺利的标志。瓶中聚乙烯苯圆球已成为黝黑胀大到一倍以上体积。每次揭开瓶盖时动作必须迅速,勿使广口瓶长久暴露空气中,以致 HCl 逃逸或水汽侵入妨害磺化反应之进行,瓶盖必须始终紧闭,否则空气中水汽凝集瓶盖隙缝部分,可能侵入瓶内。反应完毕后,将反应物用瓷匙缓缓勺在冰块上,不搅搅拌,保持温度在 10°C 以下。黝黑之聚乙烯苯磺酸开始转变为极淡黄色或无色之圆球。在操作过程中必须完全使用玻璃或瓷制器皿工具,绝对避免金属制件与聚乙烯苯磺酸接触。

聚乙烯苯磺酸交换量测定 用瓷匙从广口瓶内勺取 2—3 克样品投入 100 毫升蒸馏水中,立即搅拌,静置,使聚乙烯苯圆球沉杯底,倾去上部酸液,另换蒸馏水 50 毫升,如此洗涤几次到圆球上部之水呈中性为止,或取上部之水用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴入并无白色 BaSO_4 沉淀生成为

止。于是放入 0.1N NaCl 溶液及酚酞液一滴，用标准 0.1N NaOH 滴定到终点。将聚乙烯苯磺酸用水冲洗完全移入 2 号熔玻璃漏斗中，切勿漏失任何量。用 1N HCl 洗涤，使钠盐仍转变为磺酸。蒸馏水洗涤除去 HCl，即将圆球连同漏斗在真空烘箱中于 110°C 下，真空中干燥到恒重。称出聚乙烯苯磺酸干燥重量，计算出每克干燥聚乙烯苯磺酸的当量值作为交换量。

参 考 文 献

- [1] 朱秀昌等：高分子通讯 **1**, 51 (1957).
- [2] P. J. Carlisle et al.: Ind. Eng. Chem. **24**, 1164 (1932).
- [3] A. Guyot: Chim. et Ind. sp. No. 408—9 (April 1928).
- [4] L. J. Simons and G. Chavanne: Compt. rend. **176**, 309—11 (1923).