

聚氟氯代羧酸乙烯酯的制备 及其立体规整性*

葛文正 田遇霖 王孝忠** 王谨文** 马慧君***

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

氟氯代羧酸与乙炔反应制得氟氯代羧酸乙烯酯, 后者分别以过氧化二苯甲酰和三丁基硼为引发剂在不同温度下进行本体聚合。以 X-射线衍射图和红外吸收率 D_{916}/D_{850} 比值观测聚乙烯酯及其水解物聚乙烯醇的立体规整性。不同侧链长度的聚含氟酸乙烯酯的 X-射线衍射图并没有反映出高分子链在立体规整性上的差异, 但其水解产物聚乙烯醇 D_{916}/D_{850} 吸收率比值随侧链体积增大而增加, 侧基极性效应和空间效应的影响是肯定的。不论是聚乙酸乙烯酯和聚含氟酸乙烯酯聚合温度对它们的立体规整性都没有明显的影响。

定向聚合的发现导致对制备和鉴定具有立体规整性的聚乙烯醇的很大兴趣, 又因它潜在的工业化可能性而加以广泛的研究^[1-3]。HAAS 等^[4]首先指出酯取代基对聚乙烯醇性质有所影响; 并说明由聚三氟乙酸乙烯酯水解得到的聚乙烯醇样品较由聚乙酸乙烯酯水解所得聚乙烯醇难溶于水, 而且其 X-射线衍射图具有结晶特征。然而, 将此聚乙烯醇再乙烯化所得到的聚乙酸乙烯酯则具有无定形 X-射线衍射图样^[5]。另外, Fordham 认为由聚三氟乙酸乙烯酯水解得到的聚乙烯醇难溶于水, 原因是它具有立体规整性。此后许多学者^[2,6]研究了单体结构的极性效应, 立体效应和聚合温度等因素对高聚物性质的影响, 但还未见到极性长链乙烯酯对高聚物链结构影响的研究。

我们制备了氟氯代羧酸乙烯酯及其共聚物, 通过氟氯代烷基的极性和体积效应观察它们对聚合可能带来的影响。聚合反应还选择在不同温度下进行, 以便与全氟羧酸乙烯酯和乙酸乙烯酯的聚合进行对比。

实 验 部 分

氟氯代羧酸乙烯酯的制备

以氧化汞为催化剂, 在五氧化二磷存在下, 氟氯代羧酸^[7]与乙炔加成得到相应的氟氯代羧酸乙烯酯, 结果见表 1, 聚合反应在封管中进行, 在 60℃ 聚合时以单体重量 0.2% 的

* 1980 年 1 月 3 日收到。

** 西北工业大学 1963 届毕业生。

*** 中国科学技术大学 1964 届毕业生。

过氧化苯甲酰为引发剂; 低温聚合则以单体重量 2% 的三丁基硼为引发剂。聚乙烯酯进一步以甲醇钠醇解成聚乙烯醇。高聚物以 X-射线粉末衍射或红外光谱测定其立体规整性。

表 1 氟代羧酸乙烯酯的制备

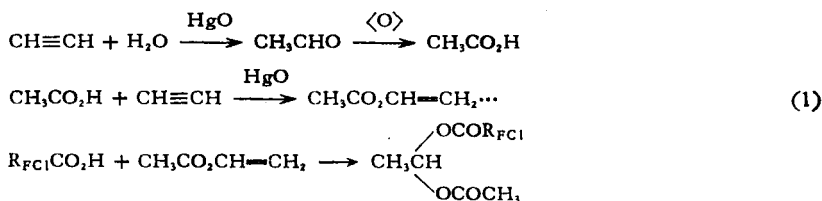
乙 烯 酯	反应试剂	反应温度 (°C)	沸 点* (°C/mmHg)	产率 (%)	元 素 分 析							
					C (%)		H (%)		F (%)		Cl (%)	
					计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
3,3-二氯三氟丙酸乙烯酯	HgO/P ₂ O ₅	30	44/28	67	26.93	27.23	1.36	1.49	25.56	25.71	31.80	31.05
3,5,5-三氯六氟戊酸乙烯酯	HgO/P ₂ O ₅	30	41/2	67	24.75	24.43	0.89	0.98	33.58	32.62	31.34	30.55
3,5,7,7-四氯九氟庚酸乙烯酯	HgO/P ₂ O ₅	30	92/3	71	23.71	24.12	0.66	0.76	37.50	37.55	31.11	30.49
三氟乙酸乙烯酯	HgO/ (CF ₃ CO) ₂ O	20—30	39—40 (39.5—40.5)	77								
五氟丙酸乙烯酯	HgO/P ₂ O ₅	20—30	57—58 (58/745)	45								
七氟丁酸乙烯酯	HgO/P ₂ O ₅	25—35	78—79 (78—79/745)	30								

* 产物沸点未经校正, 括弧中为文献值^[8,9]。

结 果 和 讨 论

氟氯代羧酸乙烯酯及其聚合物的性质

氟氯代羧酸乙烯酯化时需与氧化汞充分反应, 以使汞盐反应完全。反应在五氧化二磷存在下进行, 其作用是吸收反应系统中包括形成汞盐时所生成的水^[11], 以避免乙烯酯单体的水解及可能如 (1) 式所示的由副产物乙醛所引起的副反应:



需要指出, 上述五和七个碳原子的氟氯代羧酸乙烯酯不像三氟乙酸乙烯酯那么容易水解^[8]。另一个类似的结果则是氟氯代羧酸乙烯酯的双键与通常不饱和和烃的双键有所不同, 它与溴的四氯化碳稀溶液或高锰酸钾水溶液都不易反应。

氟氯代羧酸乙烯酯在 60°C 聚合 20 小时, 聚合物呈淡黄色, 在多种溶剂中容易溶解。各个乙烯酯聚合结果和纯化方法见表 2。聚 3,5,5-三氯六氟戊酸乙烯酯在室温下能溶于甲醇却不溶于沸甲醇中, 但在甲醇同系物乙醇中并无此现象, 这可能是由于甲醇具有与之形成氢键的特点所引起的。在较高温度时, 由于分子热运动增加, 通过氢键形成的溶剂

表 2 本体聚合结果和纯化方法

乙 烯 酯	引发剂单 体重量的 (%)	聚合温度 (℃)	转化率 (%)	聚合时间 (小时)	溶 剂	沉淀剂	聚合物外观
乙酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	75	20	丙 酮	正己烷	透明,柔软
	Bu ₃ B 2.0	0	67	10(天)	丙 酮	水	透明,脆性
	Bu ₃ B 2.0	-78	—	17(天)	丙 酮	正己烷	透明,坚硬
三氟乙酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	80	24	丙 酮	甲 醇	微黄,坚硬
	Bu ₃ B 2.0	0	—	15(天)	丙 酮	甲 醇	微黄,粉状
	Bu ₃ B 2.0	-78	15	19(天)	丙 酮	正己烷	微黄,脆性
3, 3-二氯三氟丙酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	76	20	丙 酮	甲 醇	透明,柔软
五氟丙酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	46	20	丙 酮	甲 醇	透明,脆性
七氟丁酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	—	20	全氟丁酸甲酯	甲 醇	透明,柔软
3, 5, 5-三氯六氟戊酸乙烯酯	Bz ₂ O ₂ 0.2	60	72	28	丙 酮	甲 醇	透明,柔软
	Bu ₃ B 2.0	0	—	28(天)	丙 酮	甲 醇	微黄,柔软
	Bu ₃ B 2.0	-78	—	19(天)	丙 酮	水	微黄,柔软

化作用被破坏,从而自溶液中析出。我们在制备三氟溴乙烯齐聚体时遇到类同情况^[12]。

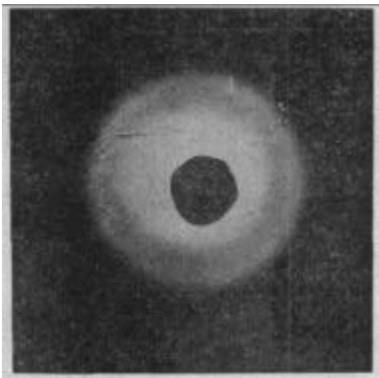


图 1 聚 3, 5, 5-三氯六氟戊酸乙烯酯
(60℃ 本体聚合)的 X-射线衍射图
(CuK_α+ θ)

聚 3, 5, 5-三氯六氟戊酸乙烯酯以甲醇钠水解为聚乙烯醇,后者经纯化后,在 30℃ 水溶液测定该聚乙烯醇特性粘数 $[\eta]$ 为 0.37 毫升/克。根据 Matsumoto 和 Oyanagi 聚乙烯醇在 30℃ 水中特性粘数与分子量的关系式^[10] $[\eta] = 6.7 \times 10^{-2} Mn^{0.64}$, 求得 $Mn = 19.280$, 平均聚合度 $\overline{DP} = 438$, 由此推算聚 3, 5, 5-三氯六氟戊酸乙烯酯分子量应为 148.700。表 3 为典型聚乙烯酯水解条件和对应聚乙烯醇之水溶性, 聚氟氯代羧酸乙烯酯与三氟乙酸乙烯酯水解所得的聚乙烯醇其水溶性呈明显差异。前者处于碳氢和碳氟乙烯酯两种聚乙烯醇溶解度之间。

乙烯酯取代基极性和体积对高聚物链规整性的影响

各个含氟单体 $Cl(CFCICF_2)_nCO_2CH=CH_2$ 、 $F(CF_2)_nCO_2CH=CH_2$ 和 $CH_3CO_2CH=$

表 3 聚乙烯酯水解条件和聚乙烯醇之水溶性

聚乙烯酯	溶 剂	MeONa 迴流温度(℃)	反应时间 (分)	聚乙烯醇水性
聚乙酸乙烯酯	甲 醇	70—80	40	溶于热水中
聚三氟乙酸乙烯酯	丙 酮	60—75	180	不溶于水
聚 3, 5, 5-三氯六 氟戊酸乙烯酯	四氢呋喃/甲醇	70—80	90	溶于 120℃ 热水中

CH_2 在 60°C 聚合所得到的高聚物,除聚乙酸乙烯酯外,其 X-射线衍射图并不能反映各聚乙烯酯之间在立体规整性上的差异,如图 1. 聚乙烯酯水解为聚乙烯醇后则较易于比较取代基极性的影响. 表 4 为以上各聚乙烯酯水解为聚乙烯醇后的红外吸收率 D_{916}/D_{850} 之比值. 其中 916cm^{-1} 吸收峰通常认为是与聚乙烯醇的间同结构有关的,其吸收强度随着高聚物间同结构组成的增加而增加^[13];在高度全同结构^[14]的聚乙烯醇中是几乎不能观察到的. 应用红外吸收率 D_{916}/D_{850} 比值可作为估计聚乙烯醇的立体规整性的半定量方法^[1]. 由表 4 可知,除聚三氟乙酸乙烯酯水解所得到的聚乙烯醇其 D_{916}/D_{850} 较聚乙酸乙烯酯之聚乙烯醇有较大幅度增加,说明极性效应外,还可看到随着取代基碳原子数的增加即随聚合物侧链体积的增大其聚乙烯醇的间同结构含量亦增加. 氟氯代羧基对乙烯基极性的影响接近于全氟基团,故可认为链结构中间同结构含量的增加是由于酯取代基立体效应的结果. 其中聚全氟丁酸乙烯酯较三氯六氟戊酸乙烯酯的聚乙烯醇 D_{916}/D_{850} 比值反而稍高,又聚氟氯代羧酸乙烯酯较全氟酸乙烯酯之聚乙烯醇有较大的溶解度(见表 3),说明氟氯代羧基的影响又不同于全氟羧基.

表 4 几种聚乙烯酯水解物聚乙烯醇的 D_{916}/D_{850} 之比值

聚乙烯酯	乙酸乙烯酯	三氟乙酸乙烯酯	二氯三氟丙酸乙烯酯	七氟丁酸乙烯酯	三氯六氟戊酸乙烯酯
D_{916}/D_{850}	0.19	0.41	0.45	0.60	0.58
间同含量*(%)	18.4	31.6	34.0	43.0	41.8

* 按照 $\% s = 60(D_{916}/D_{850}) + 7$ 计算^[15].

聚合温度对聚合物规整性的影响

降低聚合温度对聚乙烯酯链结构规整性的影响因单体不同所得的结论也不同. Bovey^[16], Ramey^[17], 和 Fujii^[18] 等以 NMR 研究聚甲酸乙烯酯的立体规整性,证实它与聚合温度有一定关系,然而就乙烯酯在降低聚合温度时导致聚乙烯酯性质的变化,近年来倾向于认为并不是由于立体化学原因引起的.我们比较了 60°C 与 -78°C 聚合的聚 3,5,5-三氯六氟戊酸乙烯酯的 X-射线衍射图,二者基本相同. 表 5 为聚乙酸乙烯酯和聚三氟乙酸乙烯酯在不同温度聚合及水解成聚乙烯醇后的红外吸收率比值. 结果说明两者在不同聚合温度下得到的聚乙烯醇在立体规整性上没有程度上的差异. Pritchard^[19] 等用 NMR 研究乙酸乙烯酯聚合温度和聚合溶剂对其聚合体衍生物聚乙烯醇结构和性质的影响时得到类似的结果. Rosen^[20] 和 Fujii^[21] 等在研究聚乙烯醇水溶性与立体规整性时也认为较高的立体规整性并不等于导致产生更高的结晶度. 对给定的聚乙烯醇,较高的结晶度导致更好的耐水溶性,但不同的立体结构规整性将导致较复杂的水溶性关系.

随着聚乙烯酯侧链取代基极性和体积的增大,使高聚物分子内取代基相互排斥而导致高分子链的僵硬和迫使链骨架采取盘旋扭曲构型,从而使侧链取代基之间的立体与极性排斥力最小^[22],间同立构正符合于这种空间构型,也有利于聚乙烯醇分子间形成氢键. 因此随着取代基极性和体积的增大将导致间同组份含量的增加,即使在极性很强的含氟化合物中,乙烯酯侧链取代基之间的立体效应也是明显的(表 4). 由聚三氟羧酸乙烯酯

表 5 聚合温度和聚乙烯醇红外吸收率 D_{916}/D_{830} 比值关系

聚 合 物	聚乙酸乙烯酯水解聚乙烯醇			聚三氟乙酸乙烯酯水解聚乙烯醇	
聚合温度(°C)	60	0	-78	60	-78
D_{916}/D_{830}	0.19	0.20	0.21	0.41	0.42

衍生的聚乙烯醇之所以具有较高的立体规整性, Bohn 等^[23,1]指出它是由于聚含氟酸乙烯酯高分子链之间侧链酯基的侧向有序造成的,而并不代表碳链的构型,我们的实验结果也正符合这一解释。

参 考 文 献

- [1] Fujii, K., *Macromol. Rev.*, **5**, 431(1971).
- [2] Finch, C. A., "Polyvinyl alcohol Properties and Applications", John Wiley & Sons, London, 1973.
- [3] Prichard, J. G., "Polyvinyl Alcohol: basic properties and uses", Gordon and Breach, London, 1970.
- [4] Haas, H. C., Emerson, E. S., Schuler, N. W., *J. Polymer Sci.*, **22**, 291(1956).
- [5] Fordham, J. W. L., McCain, G. H., Alexander, L. E., *ibid.*, **39**, 335(1959).
- [6] Imai, K., Matsumoto, M., *ibid.*, **55**, 335(1961).
- [7] 田遇霖, 林文德, 葛文正, 科学通报, **17**, 513(1966).
- [8] Reid, T. S., Coddling, D. W., Bovey, F. A., *J. Polymer Sci.*, **18**, 417(1955).
- [9] Sandler, S. R., *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 445(1973).
- [10] Matsumoto, M., Oyanagi, Y., *Kobunshi Kagaku*, **17**, 191(1960).
- [11] Husted, D. R., Ahlbrecht, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1605 (1953).
- [12] 葛文正, 未发表工作.
- [13] Fujii, K., Ukida, J., *Makromol. Chem.*, **65**, 74(1963).
- [14] Murahashi, S., Yuki, H., Sano, T., Yonemura, U., Todokoro, H., Chatani, Y., *J. Polymer Sci.*, **62**, 577(1962).
- [15] Murahashi, S., Nazakura, S., Sumi, M., Yuki, H., Hatada, K., *ibid.*, **B4**, 65(1966).
- [16] Bovey, F. A., Hood, F. P., Anderson, E. W., Kornegay, R. L., *ibid.*, **71**, 312(1967).
- [17] Ramey, K. C., Lini, D. C., Statton, G. L., *ibid.*, **A-1**, 5. 257(1967).
- [18] Fujii, K., Fujiiwara, Y., Brownstein, S., *Preprints 17th polymer symp.*, (Matsuyama) p. 111, Oct. 1968.
- [19] Freidlander, H. N., Harri, H. C., Prichard, J. G., *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 4, 649(1966).
- [20] Rosen, I., McCain, G. H., Endrey, A. L., Sturn, C. I., *ibid.*, **A1**, 951(1963).
- [21] Fujii, K., Mochizuki, T., Ukida, J., Matsumoto, M., *Polymer Lett.*, **1**, 697(1963).
- [22] Cooper, W., "Stereospecific Polymerization", *Progress in High Polymers*, Vol. 1, Heywood, London, 1961.
- [23] Bohn, C. R., Schaefgand, J. R., Statton, W. O., *J. Polymer Sci.*, **55**, 531(1961).

STUDIES ON THE PREPARATION AND POLYMERIZATION OF VINYLESTERS OF CHLOROFLUOROCARBOXYLIC ACIDS AND THE STEREOREGULARITY OF FLUORINE-CONTAINING POLYVINYLESTERS

Ge Wenzheng, Tian Yulin, Wang Xiaozhong,

Wang Jinwen and Ma Huijun

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper deals with the preparation and polymerization of various fluoroine-containing vinylesters under different polymerization temperatures. By measuring the X-ray diffraction pattern of polyvinyl esters and the IR absorbance ratio D_{916}/D_{850} of polyvinyl alcohol(PVA) derived from its correspondent polyvinyl esters, no distinct differences in stereoregularity were observed among these polyvinyl esters with different length of polar side groups. But the absorbance ratio D_{916}/D_{850} increased, i.e. the stereoregularity of PVA was enhanced with increasing the length of the polar alkyl side groups of its predecessors. The stereo and polar effect are obvious.

The temperature dependance of tacticity was studied in the range of -78 to 60°C and it was found that with lowering of polymerization temperature, there is little affect on the tacticity of polyvinyl esters. Difference in chain regularity do exist in various fluorine containing polyvinyl esters, these are due to lateral interchain order between ester groups and are not indicative of the configuration of the carbon chains.