

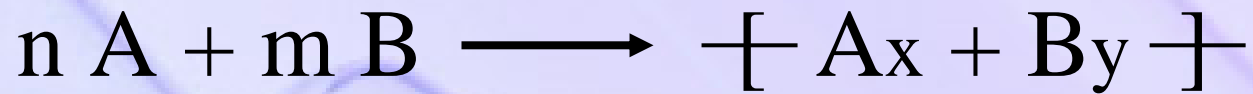
# 第六章 共聚合反应

## Copolymerization

polymer

## 共聚合 (Copolymerization):

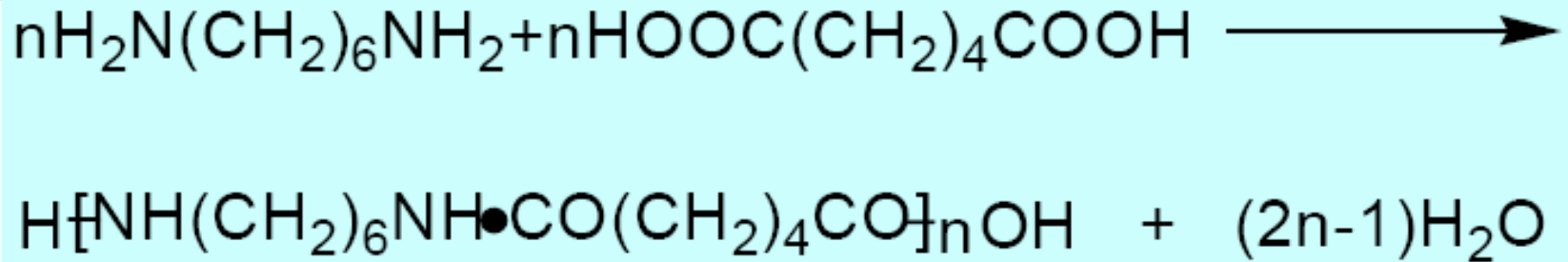
由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应



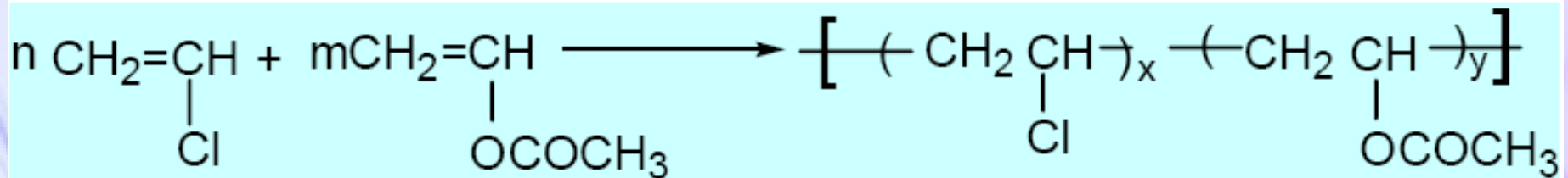
共聚物

产物: 含有两种或多种结构单元

## 逐步聚合机理



## 连锁聚合机理



自由基共聚、离子共聚，  
 结构单元与单体元素组成完全相同

## 共缩聚

含同种基团的两种单体与另一种基团单体的缩聚。

例

醇酸树脂

含羟基的两种单体：  
丙三醇、1, 2丙二醇

含羧基的两种单体：  
亚麻仁油酸、邻苯二甲酸酐

# 共聚物的分类

## 按组成的单体数

- 二元共聚物
- 三元共聚物
- 多元共聚物

polymer

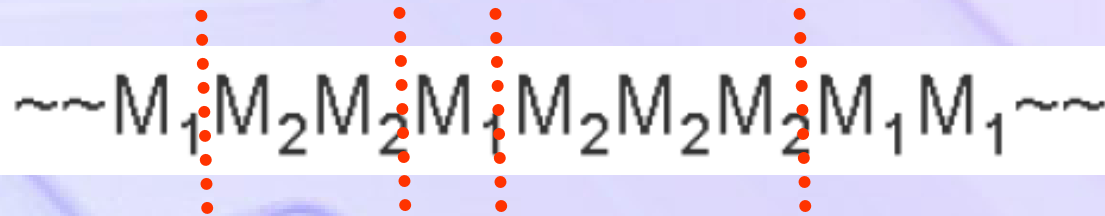
## 按结构单元的排列方式:

- 无规共聚物 (Random copolymer)
- 交替共聚物 (Alternating copolymer)
- 嵌段共聚物 (Block copolymer)
- 接枝共聚物 (Graft copolymer)

polymer

# 无规共聚物 (Random copolymer)

大分子链中两种结构单元 $M_1$ 、 $M_2$ 无规则排列



$M_1$ 、 $M_2$ 各自连续连接的数目较少，且按一定几率分布

自由基共聚物一般属于无规共聚物，如P(VC-VAc)

# 交替共聚物 (Alternating copolymer)

大分子链中结构单元 $M_1$ 、 $M_2$ 有规则地交替排列



如St-MAn溶液共聚所得的聚合物



## 嵌段共聚物 (Block copolymer)

较长的 $M_1$ 、 $M_2$ 链段与另一较长的 $M_2$ 链段构成大分子，每链段有几百至几千个结构单元组成。

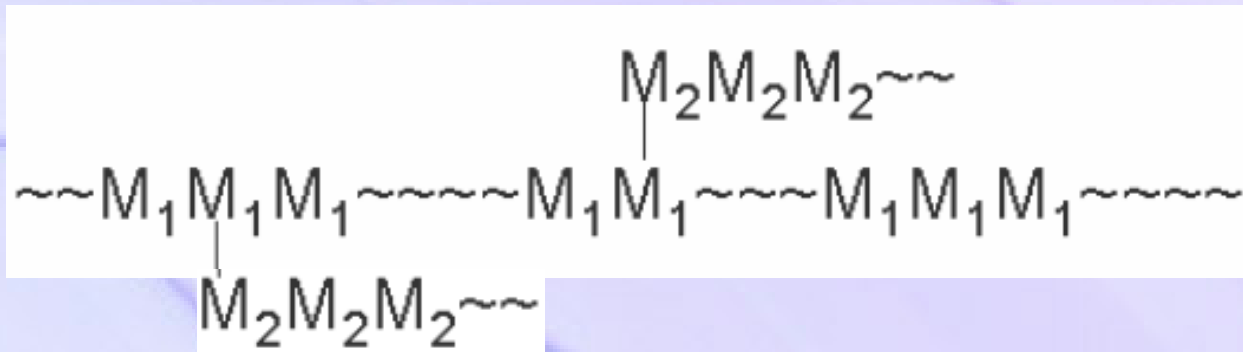


如SBS热塑性弹性体：St-Bd-St三嵌段共聚物

polymer

# 接枝共聚物 (Graft copolymer)

其中一种结构单元如 $M_1$ 为主链，接枝另一结构单元 $M_2$ 作为支链



如HIPS: 以PB作主链，接枝上St作为支链，以提高其抗冲性

# 共聚物的命名

共聚单体名称间加一短横线，前面冠以“聚”字，或后面冠以“共聚物”。

## 高分子化学命名原则

例

聚氯乙烯—醋酸乙烯酯；  
氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

- 无规：前为主单体，后为第二单体；
- 嵌段：前后代表单体聚合的次序；
- 接枝：前为主链，后为支链。

# IUPAC命名

在两种共聚单体间插入表明共聚物类型的字节

**Co** —— **copolymer**

**Alt** —— **alternating**

**B** —— **block**

**G** —— **graft**

# 共聚反应的意义

## 理论研究

测定单体、自由基的活性

进一步了解单体活性与反应能力的关系，控制共聚物组成和结构，预测合成新型聚合物的可能性。

polymer

## 实际应用

增加聚合物品种，扩大单体应用范围

顺丁烯二酸酐和1,2-二苯基乙烯都不能均聚，但可以共聚为组成比1:1的交替共聚物

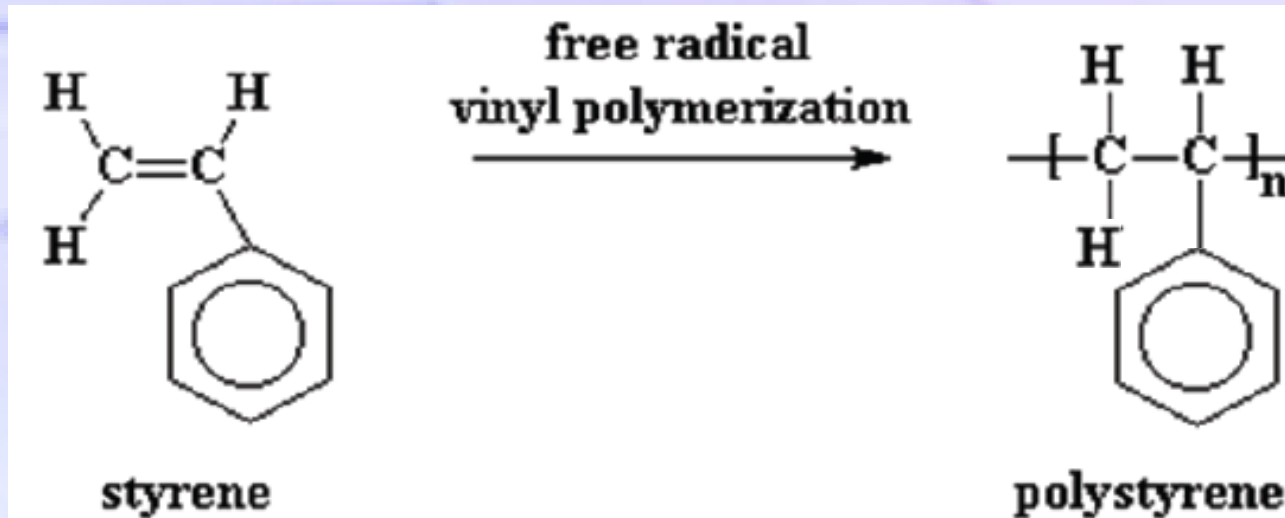
聚合物改性：共聚物可集成几种均聚物的优点

通过共聚改变聚合物结构及性能（机械性能、热性能、染色性能、表面性能等）

品结构的控制一直是高分子科学领域研究的热点之一，而共聚是达到结构控制最重要手段之一。

# ~~应用举例~~

苯乙烯 St  
(Styrene)

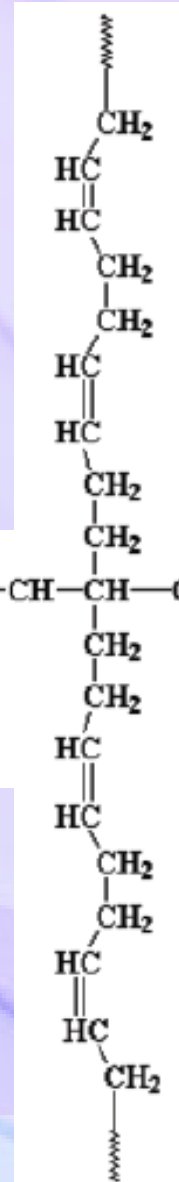
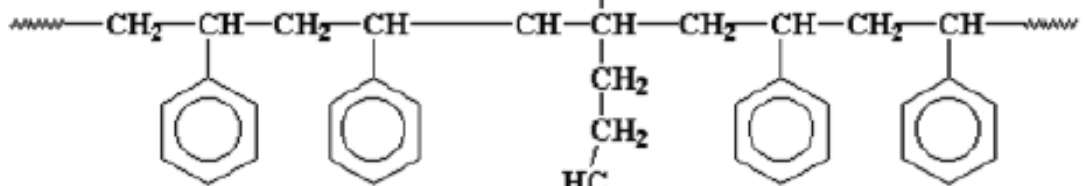
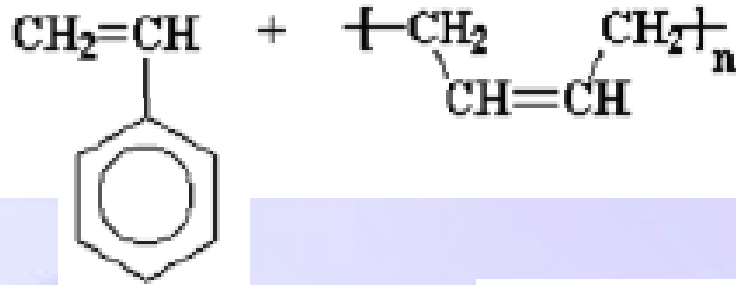


均聚物 PS 的缺点:

性脆、抗冲击强度低。实用意义不大。

# 高抗冲聚苯乙烯 HIPS

(High-Impact Polystyrene)

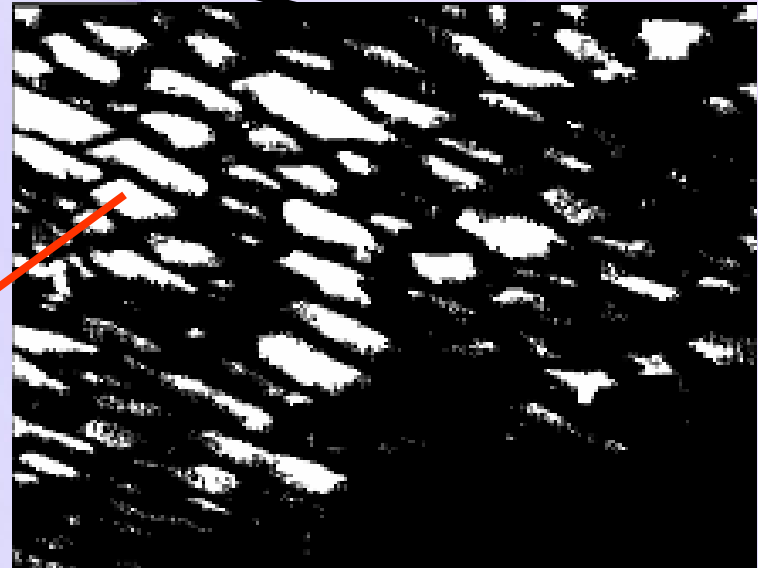
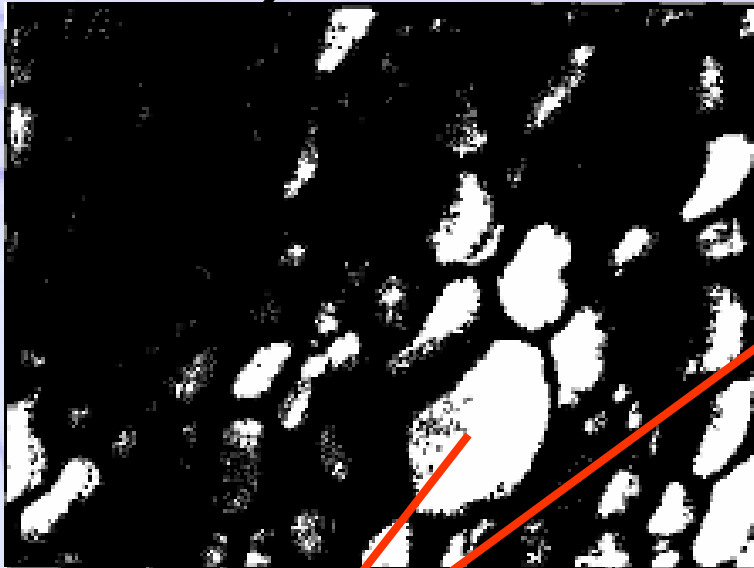


在St聚合体系中加入PB，  
St在PB主链上接枝共聚



PS

HIPS



PB

PS和PB不相容，St和Bd链段分别聚集，产生相分离，形成“海岛”结构。

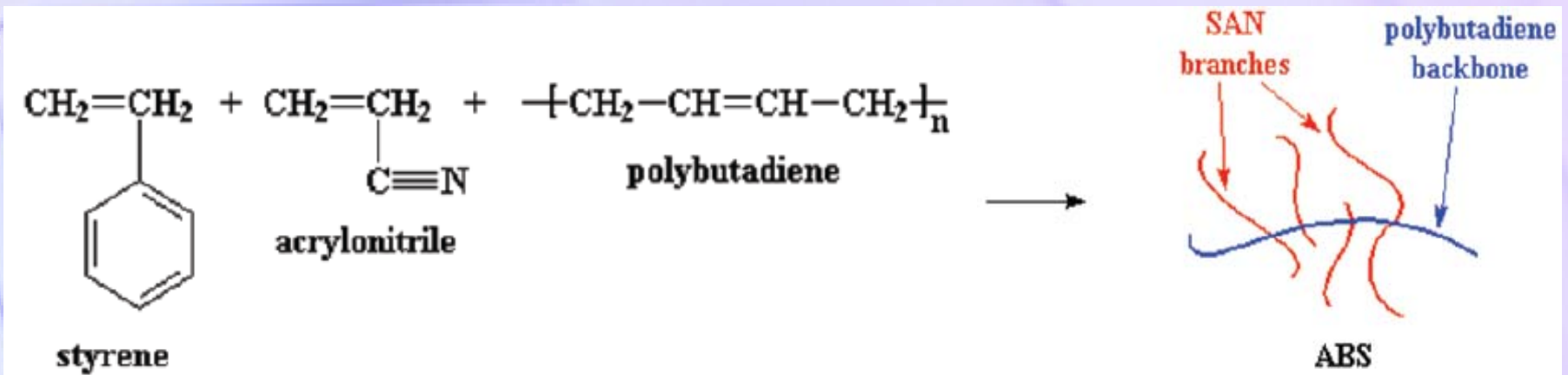
# 共聚改性后……

- ✓ PB相区可吸收冲击能，大大提高了PS的冲击强度
- ✓ 不仅用作塑料，还作为合成橡胶
- ✓ 世界年产量超过600万吨

polymer

# ABS 树脂

(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer)



将苯乙烯和丙烯腈加入到聚丁二烯乳液中进行接枝共聚合，制得三元共聚物。

# ABS

- 综合性能非常好的工程塑料
- 强度高是因为SAN上的有很强极性，会相互聚集将ABS分子链紧密结合在一起
- 具有橡胶性能的PB使ABS具有良好的韧性和耐寒性
- 广泛用于汽车、飞机零件、机电外壳等

# 丁苯橡胶 SBR

(Styrene-Butadiene Rubber)

St与Bd的无规共聚物，由自由基乳液共聚得到

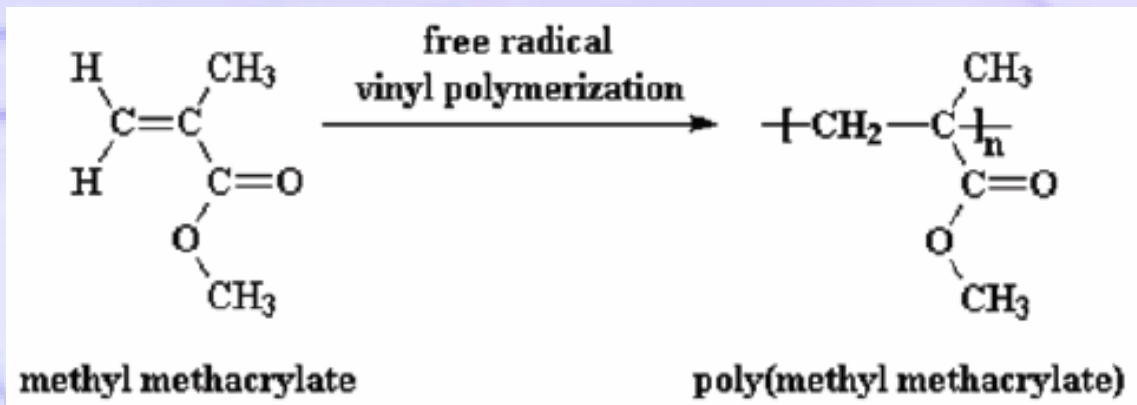
- 抗张强度接近于天然橡胶
- 耐候性能优于天然橡胶
- 广泛用于制造轮胎、地板、鞋底、衣料织物和电绝缘体

# 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 SBS (Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer)

## 由St、Bd合成的三元嵌段共聚物

- 新型的热塑性弹性体
- 弹性高、抗张强度高、不易变形、低温性能好
- 可制成电缆及非轮胎橡胶制品

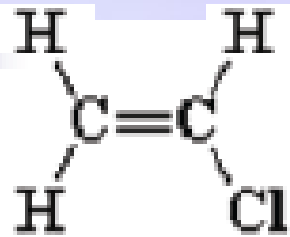
# 甲基丙烯酸甲酯 MMA (methylmethacrylate)



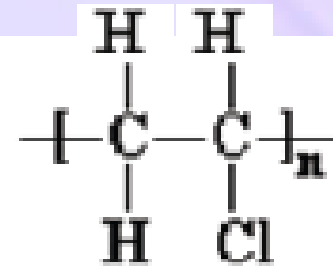
PMMA具有良好的透光度和光泽度，并且具有较高的抗冲击强度，但其熔融粘度大、流动性差，加工成型较困难。

当St与之共聚时，可显著改善其流动性能和加工性能，成为用途广泛的塑料。

氯乙烯 VC  
(vinyl chloride)



vinyl chloride



poly(vinyl chloride)

均聚物 PVC 的缺点:

对光、热稳定性差, 脆性大。



## VC 与 VAC 共聚

VAC起着内增塑作用，使流动性能改善，易于加工

- 含5%VAC的硬共聚物可制造挤压管、薄板和唱片
- 含20-40%VAC的软质共聚物可制造管材、薄板、雨蓬、手提包和地板砖等

## VC 与 偏氯乙烯 共聚

- 具有耐油脂、抗氧和抗水蒸气性能
- 广泛用于包装薄膜和涂料

polymer

# 共聚物的组成

两共聚单体  
学结构不  
活性不同

进入共聚物链中  
单体比例（即共  
物组成）与单体  
料组成不同

共聚物组成随转  
化率（ $C$ ）而  
存在组成分布和  
平均组成

## 共聚物组成

- 瞬时组成
- 平均组成
- 序列分布

.....

## 共聚物组成方程

描述共聚物组成与单体组成间的定量关

## 四个假定

### “等活性” 假定

自由基活性与链长无关，仅取决于末端单元结构

自由基总浓度与两链自由基浓度均不变  
 $R_i = R_t$ ;  $R_{12} = R_{21}$

### “稳态” 假定

无解聚等副反应

### “长链” 假定

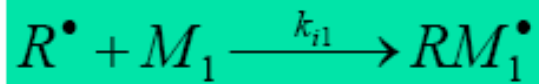
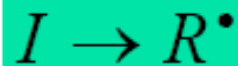
共聚物聚合度很大，组成仅由链增长反应决定

### “不可逆” 假定

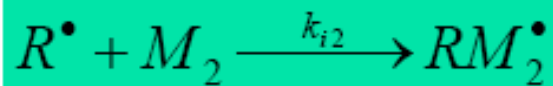
# 共聚合机理

自由基共聚合也分为链引发、链增长、链终止等基元反应。

链引发 (initiation):



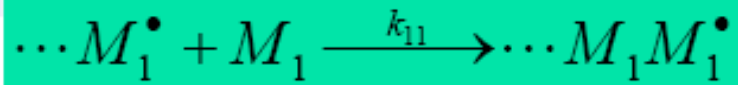
$$R_{i1} = k_{i1} [R^\bullet] [M_1]$$



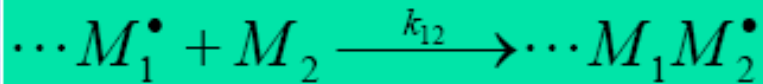
$$R_{i2} = k_{i2} [R^\bullet] [M_2]$$

$k_{i1}$ 、 $k_{i2}$ : 初级自由基引发单体 $M_1$ 、 $M_2$ 的速率常数

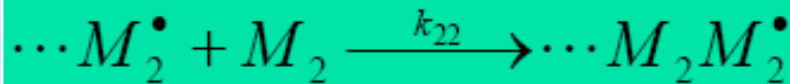
## 链增长 (propagation):



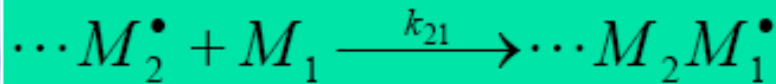
$$R_{11} = k_{11} [M_1^\bullet] [M_1]$$



$$R_{12} = k_{12} [M_1^\bullet] [M_2]$$



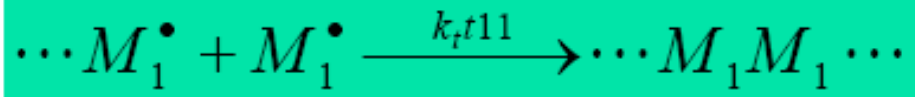
$$R_{22} = k_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$$



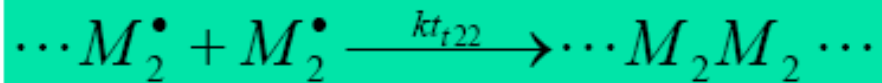
$$R_{21} = k_{21} [M_2^\bullet] [M_1]$$

下标中第一个数字表示某自由基，第二个数字表示某单体  
 $k_{11}$ 、 $k_{22}$ :  $M_1$ 、 $M_2$ 的均聚速率常数；其余类推。

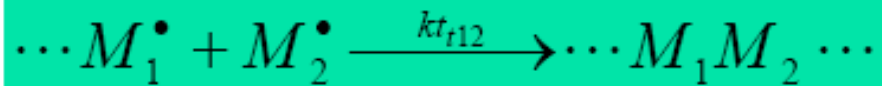
## 链终止 (termination)



$$R_{t11} = 2k_{t11} [M_1^\bullet]^2$$



$$R_{t22} = 2k_{t22} [M_2^\bullet]^2$$



$$R_{t12} = 2k_{t12} [M_1^\bullet][M_2^\bullet]$$

$k_{t11}$ ,  $R_{t11}$ : 自由基 $M_1$ 与自由基 $M_1$ 的终止速率常数和终止速率;  
其余类推。



# 共聚物组成方程的推导

$M_1$  的消耗速率:

长链假定

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{i1} + R_{11} + R_{21} = R_{11} + R_{21}$$

$M_2$  的消耗速率:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22}$$

---

1944 年, Mayo、Lewis 用动力学法推导共聚物组成与单体组成的定量关系式

$$R_{11} = k_{11} [M_1^\bullet] [M_1]$$

$$R_{22} = k_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$$

$$R_{12} = k_{12} [M_1^\bullet] [M_2]$$

$$R_{21} = k_{21} [M_2^\bullet] [M_1]$$

某瞬间进入共聚物的单元组成比 ( $m_1/m_2$ ) 等于  
两单体消耗速率比

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{-\frac{d[M_1]}{dt}}{-\frac{d[M_2]}{dt}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{R_{11} + R_{21}}{R_{12} + R_{22}} = \frac{k_{11} [M_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2^\bullet] [M_1]}{k_{22} [M_2^\bullet] [M_2] + k_{12} [M_1^\bullet] [M_2]}$$

稳态假定

$$k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] = k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]$$

$$[M_2^{\bullet}] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_1^{\bullet}][M_2]}{[M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]}{k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}k_{21}[M_1]^2 + k_{12}k_{21}[M_1][M_2]}{k_{22}k_{12}[M_2]^2 + k_{12}k_{21}[M_1][M_2]}$$

# 竞聚率 $r$

( Reactivity Ratios )

均聚速率常数和共聚速率常数之比

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

含义：单体的自聚能力与共聚能力之比

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}k_{21}[M_1]^2 + k_{12}k_{21}[M_1][M_2]}{k_{22}k_{12}[M_2]^2 + k_{12}k_{21}[M_1][M_2]}$$

$$= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{21}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2]}$$

$$= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]}$$

$$= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

Mayo-Lewis方

共聚物瞬时组成摩尔比微分方程

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

某瞬时共聚物组成摩尔比

某瞬时单体的摩尔比

共聚物组成方程为：（用摩尔分率表示）

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

$F_1$ 、 $F_2$ ：某瞬时共聚物中的 $M_1$ 、 $M_2$ 在摩尔分率；

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$$F_2 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$f_1$ 、 $f_2$ ：某瞬时单体 $M_1$ 、 $M_2$ 的摩尔分率

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]}$$

共聚物瞬时组成微分方程：（用摩尔比表示）

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

共聚物瞬时组成方程：（用摩尔分率表示）

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

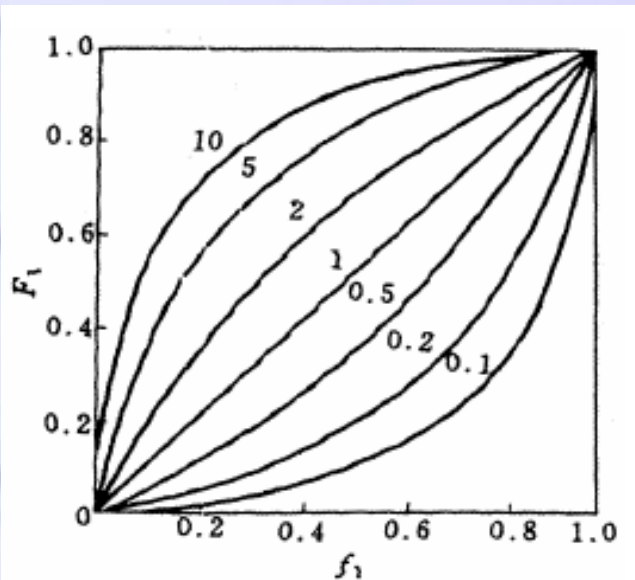


# 共聚物组成曲线

## 共聚合行

竞聚率 $r$ 不同，引起M1、M2共聚、均聚能力不同，使体系反应按不同类型进行共聚。

可用共聚物组成曲线表示。



## 共聚物组成曲

根据共聚物组成方程作出的 $F_1 \sim f_1$ 正方形框图。

$F_1$ 是 $f_1$ 的函数， $r_1$ 、 $r_2$ 是主要模型参数；

$r_1$ 、 $r_2$ 不同，曲线形状不同。

# $r$ 与共聚行为的关系

$$r_1 = 0$$

$k_{11} = 0$ : 只能共聚，活性端基只能加上异种单体

$$r_1 = \infty$$

$k_{11} \gg k_{12}$ : 只能均聚

$$r_1 < 1$$

$k_{11} < k_{12}$ : 共聚能力大于均聚，端基更利于加异种单体

$$r_1 > 1$$

$k_{11} > k_{12}$ : 更易均聚

# 理想恒比共聚

(Azeotropic

自由基均聚和共聚增长几率相同

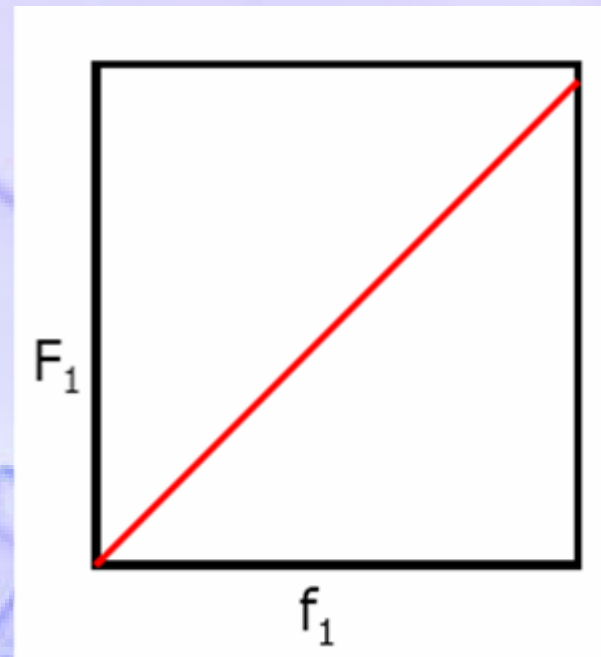
$$r_1 = r_2 = 1$$

- 共聚物组成与单体组成相同，且与C无关；

$$F_1 = f_1 \quad \text{或} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

- 组成曲线：一对角直线

恒比对角线



# 一般理想共聚

( Ideal

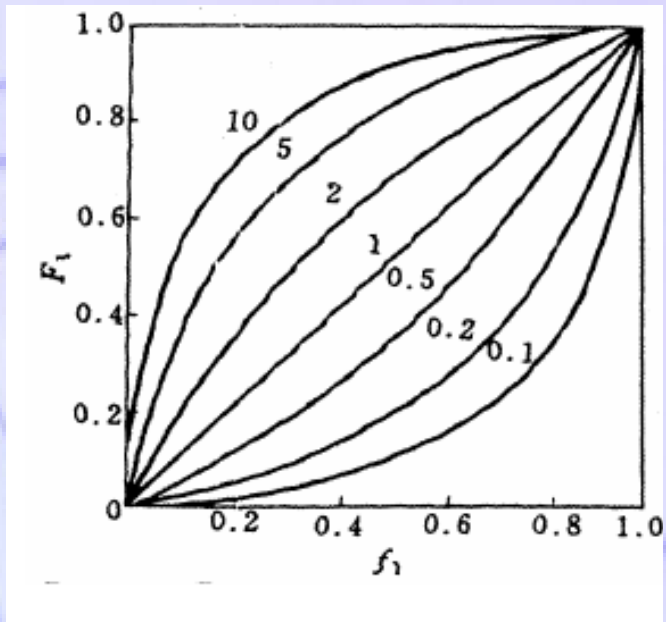
$$r_1 \cdot r_2 = 1 ,$$

$$r_1 = \frac{1}{r_2}$$

组成方程：共聚物中单元摩尔比是单体摩尔比的 $r_1$ 倍；

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$



不与恒比对角线相交，

与另一对角直线对称；

$r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ ,  $r_1 \cdot r_2 = 1$ ：

组成曲线在恒比对角线上方；

$r_2 > 1$ ,  $r_1 < 1$ ,  $r_1 \cdot r_2 = 1$ ：

组成曲线在恒比对角线下方；

离子共聚往往具有理想共聚的特征

polymer

# 交替共聚

(Alternating copolymerization)

$$r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0, r_1 \cdot r_2 = 0$$

$r_1 = r_2 = 0, k_{11}=0, k_{22}=0$ , 只能共聚, 不能均聚, 为严格交替共聚

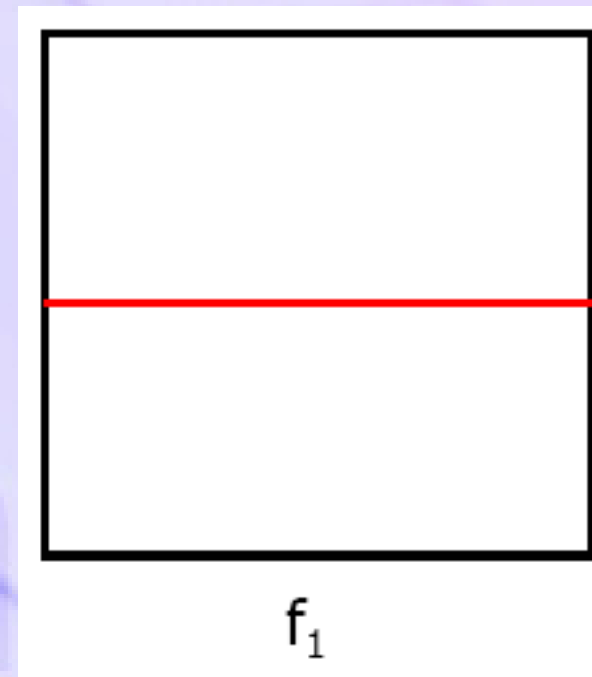
组成方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad F_1 = 0.5$$

组成曲线: 一条水平线, 与 $f_1$ 无关

共聚物中两单体严格交替,

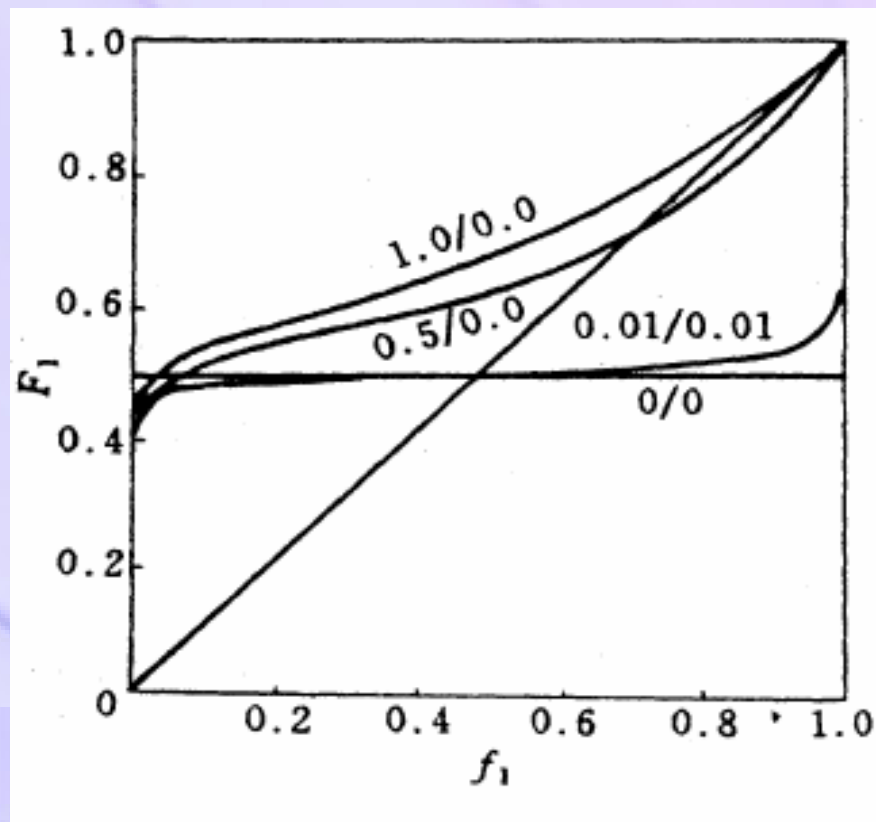
当含量少的单体消耗完毕, 共聚合停止



## 一般交替共

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

当  $[M_2]$  过量很多,  $f_1$  接近于 0, 形成组成为 1: 1 的共聚物,  $M_1$  消耗尽, 聚合停止。





## 有恒比点的非理想共

$r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ ,  $k_{11} < k_{12}$ ,  $k_{22} < k_{21}$ , 两单体共聚能力大于均聚能力

恒比点：共聚物组成曲线与恒比对角线的交点

恒比点的共聚组成与单体组成相同

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

在达到恒比点，需满足：

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

$$F_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

$$r_1 = r_2 < 1$$

$$F_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

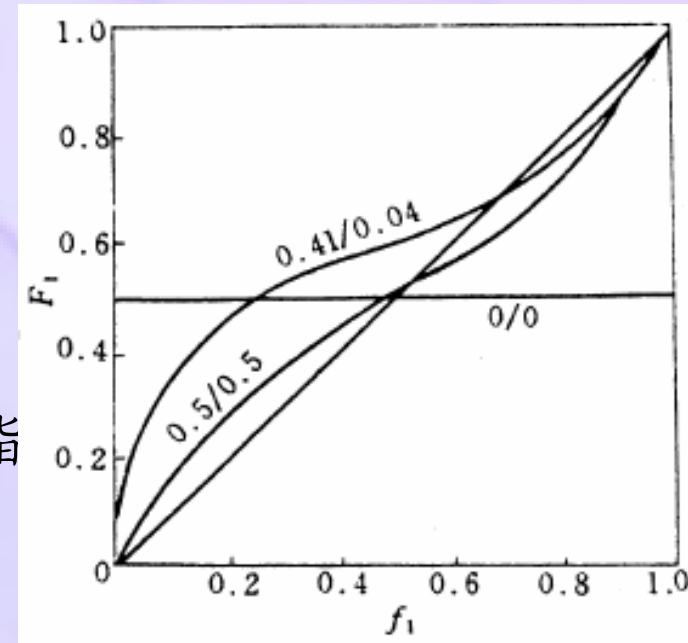
恒比点:  $F_1 = f_1 = 0.5$

组成曲线关于恒比点呈点对称

例: 丙烯腈 ( $r_1 = 0.83$ ) 与丙烯酸甲酯  
( $r_2 = 0.83$ ) 共聚

$$r_1 \neq r_2 < 1$$

组成曲线不呈点对称



polymer

## 非理想共聚

(Non-

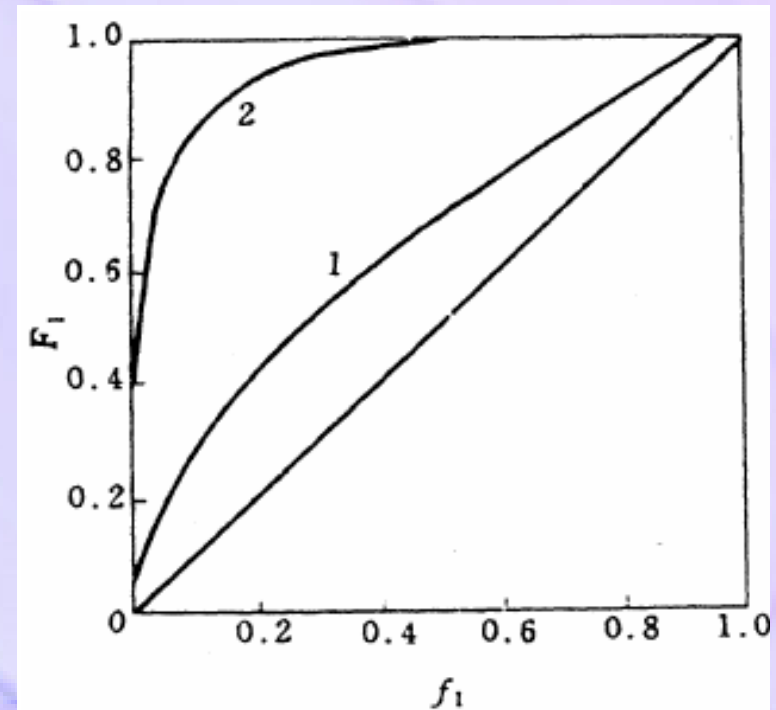
$$r_1 > 1, r_2 < 1, r_1 = r_2 < 1$$

$M_1$  易均聚,  $M_2$  易共聚。例 VC-VAc 的共聚曲线不对称, 不与恒比对角线相交, 在其上方

$$r_1 < 1, r_2 > 1, r_1 = r_2 < 1$$

$M_2$  易均聚,  $M_1$  易共聚

组成曲线处于对角线的下方



# 嵌段共聚

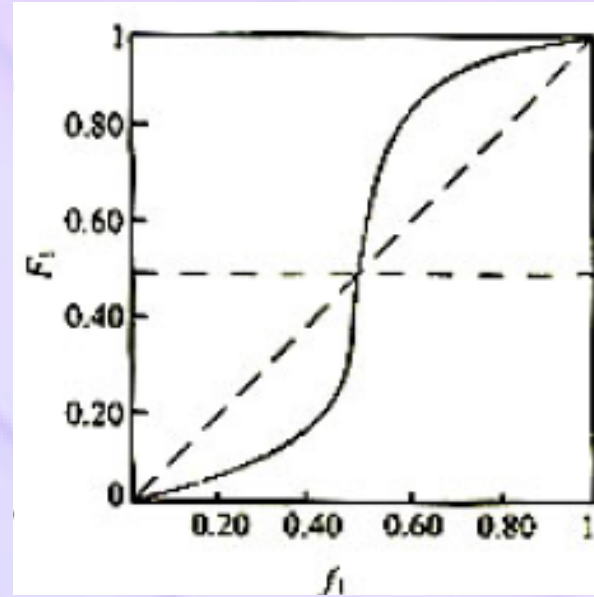
(BlockCopolymerization)

$$r_1 > 1, r_2 > 1, k_{11} > k_{12}, k_{22} > k_{21}$$

单体均易均聚，两种链自由基有利于加上同种单体

形成嵌段共聚物，链段长短决定于 $r_1$ 、 $r_2$ 大小

也有恒比点，曲线形状及位置与 $r_1 r_2 < 1$ 相反，呈正S形



# 小结

$r_1$ 、 $r_2$ 越接近0，交替倾向越深；  
越接近1，越接近于理想共聚

$r_1 r_2 = 1$ ，理想共聚，组成曲线为一对称的曲线

$r_1 = 1$ ， $r_2 = 1$ ：理想恒比共聚，恒比对角线

$r_1 > 1$ ：组成曲线在恒比对角线的上方

$r_1 < 1$ ：组成曲线在恒比对角线的下方

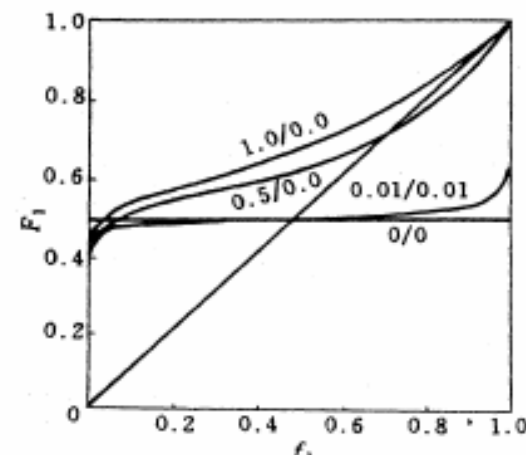
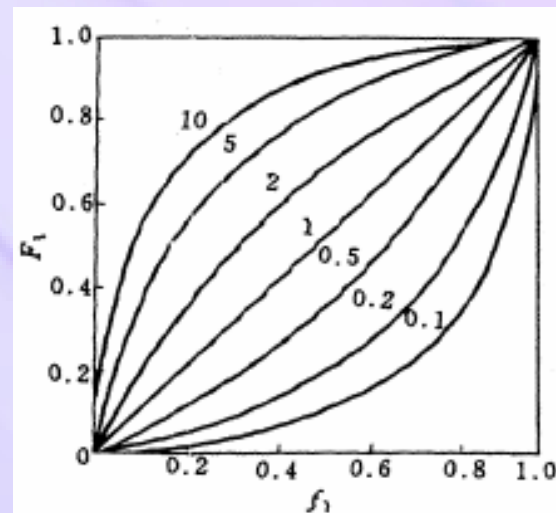
$r_1 r_2 = 0$ ，交替共聚

$r_1 = r_2 = 0$ ，严格交替共聚，组成曲线是水平线

$r_1 \rightarrow 0$ ， $r_2 \rightarrow 0$ ，组成曲线近似于水平线 $F_1 = 0.5$

$r_1 > 0$ ， $r_2 = 0$ ，接近交替共聚，曲线与水平线

$F_1 = 0.5$ 有交点



$r_1 < 1, r_2 < 1$  , 有恒比点的非理想共聚  
 曲线具有反S的形态特征; 有恒比点。

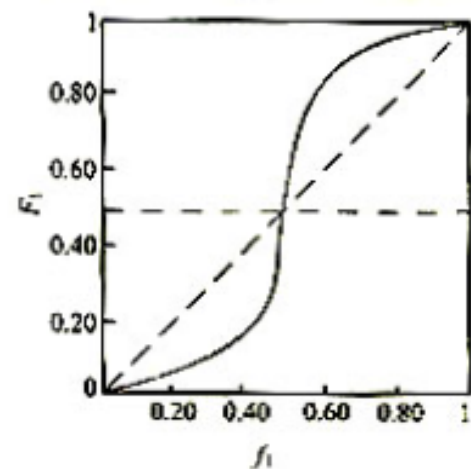
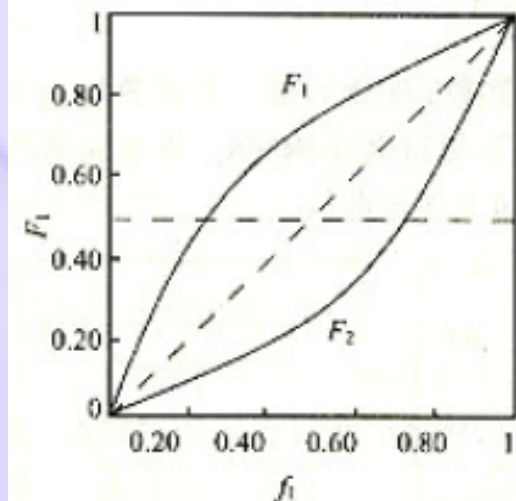
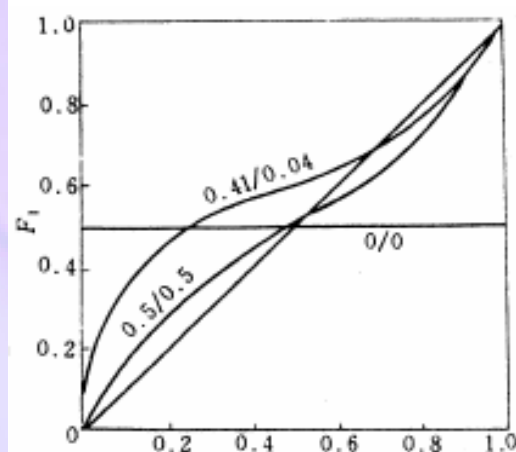
$r_1 > 1, r_2 < 1$  或  $r_2 > 1, r_1 < 1, r_1 r_2 < 1$ ,  
 非理想非恒比共聚

$r_1 > 1, r_2 < 1$ , 组成曲线位于对角线上方;

$r_2 > 1, r_1 < 1$ , 组成曲线位于对角线下方。

$r_1 > 1, r_2 > 1$ , 嵌段共聚

曲线具有正S的形态特征, 同样也具有恒比点。



# 共聚物组成与转化率的关系

## 定性描述

由于单体活性或竞聚率不同，除恒比点外，共聚物组成不等于单体组成，且随着C而变。

$$r_1 > 1, r_2 < 1; r_1 \cdot r_2 < 1$$

非理想共聚，瞬时组成曲线在恒比线上方

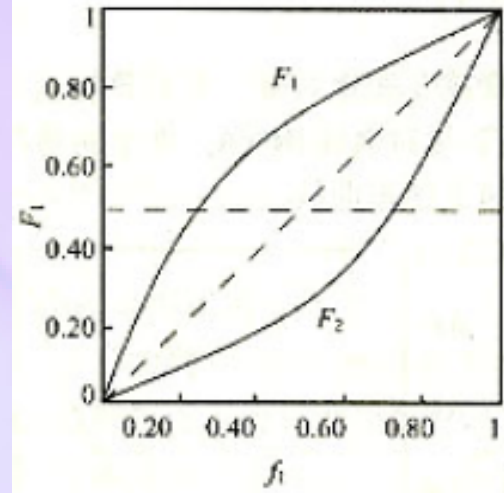
起始单体组成:  $f_1^0$

对应瞬时共聚物组成:  $F_1^0 > f_1^0$

$$C \uparrow \rightarrow f_1 \downarrow,$$

残留单体组成  $f_1$  递减

形成相应共聚物的瞬时组成  $F_1$  也递减




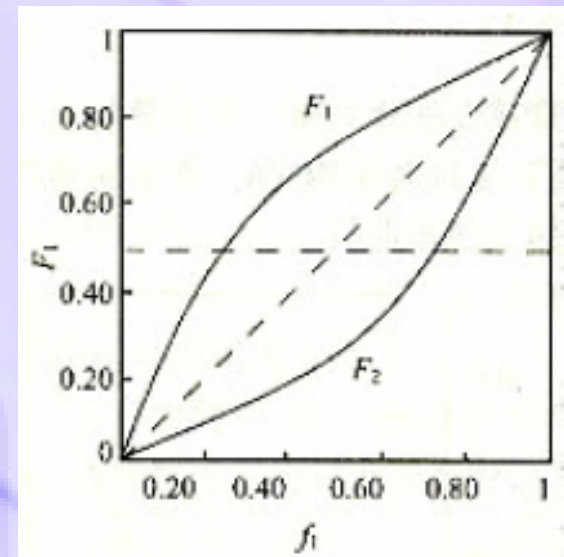
## 非理想共

$$r_2 > 1, r_1 < 1; \quad r_1 \cdot r_2 < 1,$$

瞬时组成曲线在恒比线下方

$$F_1^0 < f_1^0$$


 $\mathbf{C} \uparrow \rightarrow \mathbf{f}_1 \uparrow, \mathbf{F}_1 \uparrow$





## 有恒比点的非理想共

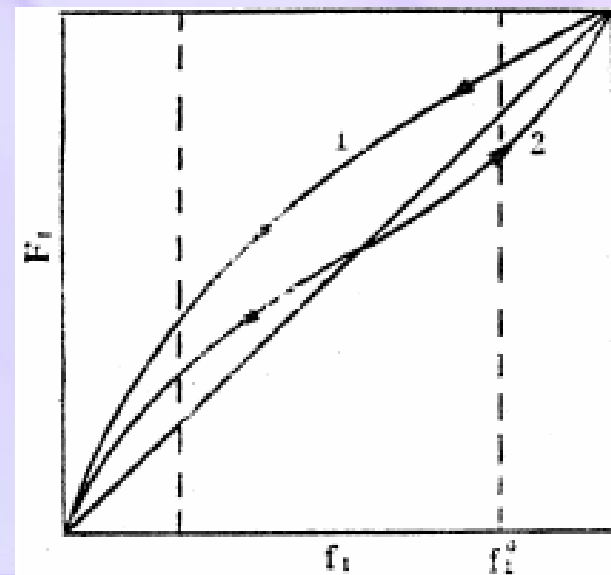
在恒比点，C对F无影响  $r_1 < 1, r_2 < 1,$

$f_1^0$  < 恒比点,  $F_1^0 > f_1^0$

→  $C \uparrow \rightarrow f_1 \downarrow, F_1 \downarrow$

$f_1^0$  > 恒比点,  $F_1^0 < f_1^0$

→  $C \uparrow \rightarrow f_1 \uparrow, F_1 \uparrow$



# 嵌段共

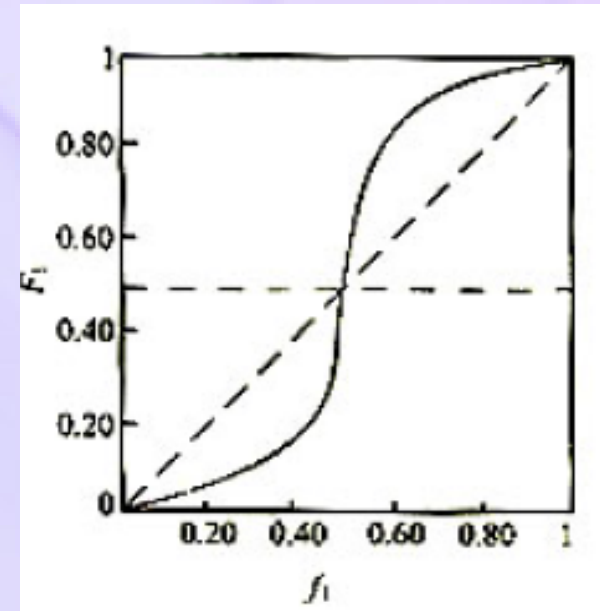
在恒比点, C对F无影响  $r_1 > 1, r_2 > 1,$

$f_1^0$  < 恒比点,  $F_1^0 < f_1^0$

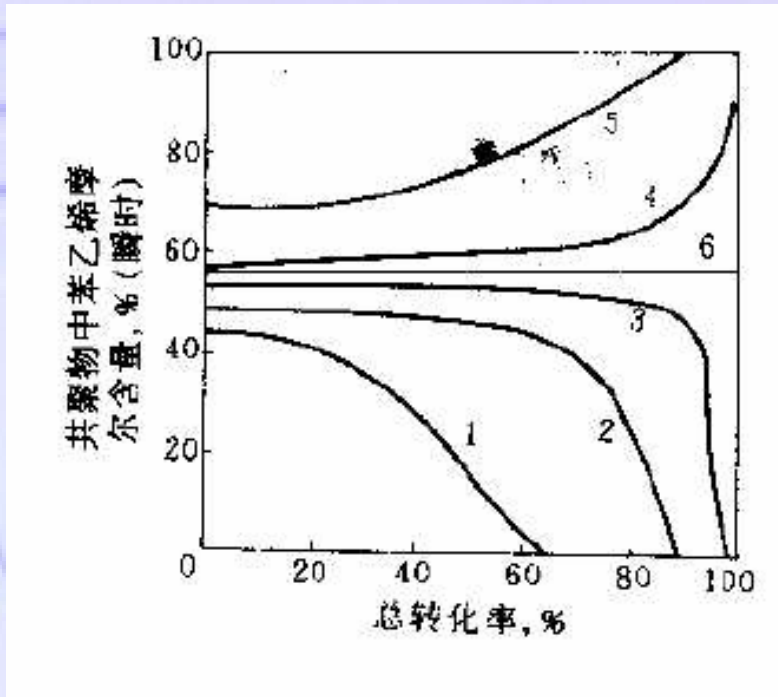
→  $C \uparrow \rightarrow f_1 \uparrow, F_1 \uparrow$

$f_1^0$  > 恒比点,  $F_1^0 > f_1^0$

→  $C \uparrow \rightarrow f_1 \downarrow, F_1 \downarrow$



# 共聚物组成的控制



St—反丁烯二酸二乙酯瞬时  
 共聚物组成 $F_1$ 与 $C$ 的关系  
 ( $r_1=0.30, r_2=0.07$ )

除恒比点投料共聚外，  
 共聚物瞬时组成将随 $C$   
 而变，共聚产物是组成  
 不均一的共聚物的混合  
 物。

曲线6:  $f_1^0=0.57$

曲线3、4:  $C < 90\%$

# 共聚物组成的控制方法

## (1) 控制转化率一次投料法

$r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ , 以 $M_1$ 为主:

如VC和VAc共聚:  $r_1 = 1.68$ ,  $r_2 = 0.23$

工业上以VC为主, VAc含量要求3-15%, 最终转化率一般 $< 90\%$ , 组成分布并不宽。共聚物组成的控制方法

St—反丁烯二酸二乙酯共聚: 配料在恒比附近, 一次投料, 控制一定转化率, 使组成均一。

## (2) 补加活泼单体法

$r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ , 以 $M_2$ 为主或 $M_2$ 含量较多的共聚物;

$r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ , 配料离恒比点较远。

陆续补加活性较大的单体或其混合物, 以保持体系中单体组成不变。如VC—AN、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚等。

polymer

# 共聚物组成方程的偏离

## 推导中两个重要假定:

- 前末端单元（末端自由基前一单元）对自由基活性无影响
- 增长反应不可逆（无解聚）

当单体或聚合条件不符合上述假定时，共聚物组成方程将产生偏离

# 竞聚率的测定和影响因素

## 1. 低转化率下竞聚率 $r$ 的测定方法

### (1) 曲线拟合法该法

将多组组成不同的单体配料 ( $f_1$ ) 进行共聚，控制低转化率，共聚物分离精制后，测定其组成 $F_1$ ，作 $F_1 \sim f_1$ 图，根据其图形由试差法求得 $r_1$ 、 $r_2$ 。

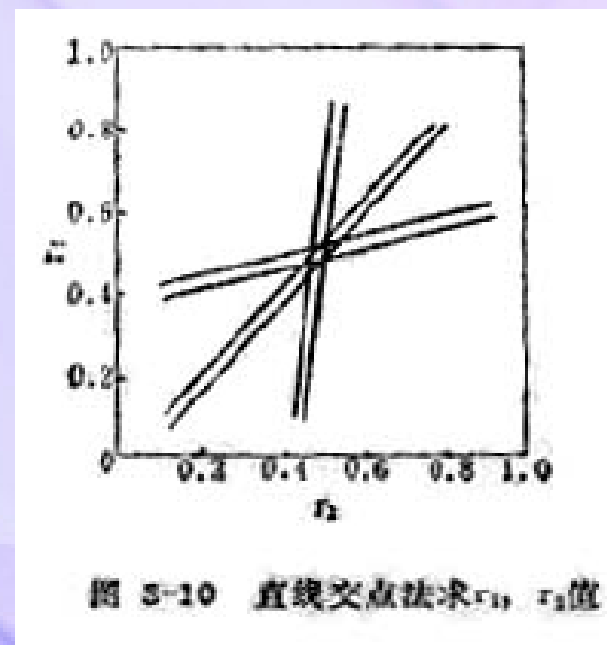
很繁琐且准确率不高，较少使用。

## (2) 直线交点法

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\}$$

重排

几组单体配比,  $[M_1]/[M_2] \rightarrow$  对应几组  
共聚物组成  $d[M_1]/d[M_2]$  代入上式,  
不同的  $r_2 \sim r_1$  直线  
直线交点或交叉区域重心的坐标  
即为  $r_1$ 、 $r_2$ 。



交叉区域大小与实验准确度有关, 实验误差大。



### (3) 截距斜率法

将组成方程变成 $r_1$ 、 $r_2$ 截距、斜率的形式

$$\left( \frac{\rho - 1}{R} \right) = r_1 - r_2 \frac{\rho}{R^2} \quad \left( \begin{array}{l} R = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ 单体配比} \\ \rho = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \text{ 共聚物组成} \end{array} \right.$$

在不同 $R$ 下共聚，测定 $\rho$ ，

以  $\left( \frac{\rho - 1}{R} \right)$  对  $\frac{\rho}{R^2}$  作图，由直线斜率、截距得 $r_1$ 、 $r_2$

## 2. 高C下竞聚率得测定

将3-10组成方程积分，重排：

$$r = \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{P} \log \frac{\left(1 - P \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(1 - P \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}\right)}}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \log \frac{\left(1 - P \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(1 - P \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}\right)}}$$



隐式函数，  
试差法求取

$$P = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}$$

积分法实验简单，但估算繁琐

# 单体和自由基的活性

均聚中很难由增长速率常数来判断单体或自由基活性。

如：St的 $k_p=145$ ；VAc的 $k_p=2300$

St均聚速率常数比VAc小，但St单体的活性大于VAc，自由基活性则相反。

单体和自由基活性的判断：

- 不同单体对相同自由基的反应性；
- 不同自由基与相同单体的反应性。

## 1.单体的相对活性

单体的相对活性常用 $1/r$ （竞聚率的倒数）来衡量， $1/r$ 是不同单体与同一自由基的反应速率常数之比，衡量两单体的相对活性。

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

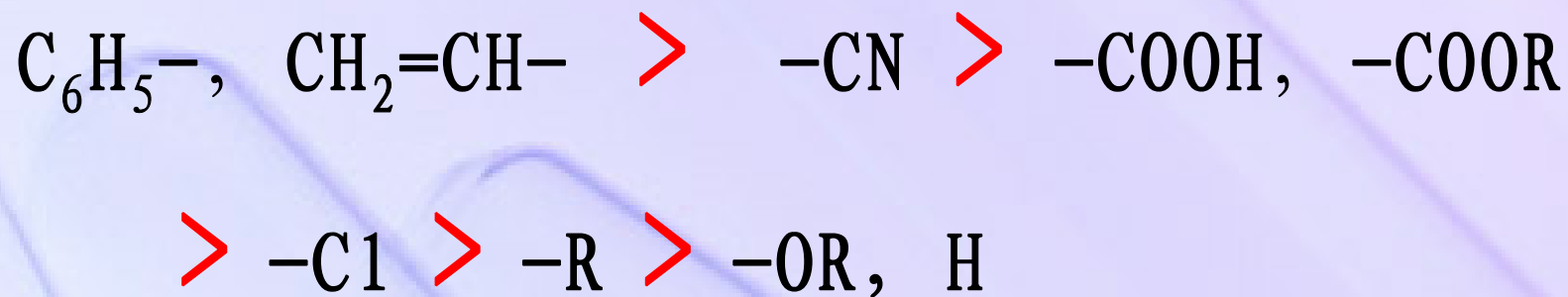
$1/r$  称为单体相对活性

$$\frac{1}{r_2} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

$\frac{1}{r_1}$  大小 → 比较与 $M_1$ 共聚的第二单体 $M_2$ 活性大小

$\frac{1}{r_2}$  大小 → 比较与 $M_2$ 共聚的第二单体 $M_1$ 活性大小

乙烯基单体 ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) 的活性次序:

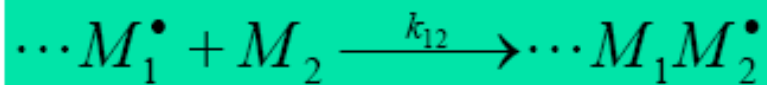


polymer

## 2. 自由基的活性

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

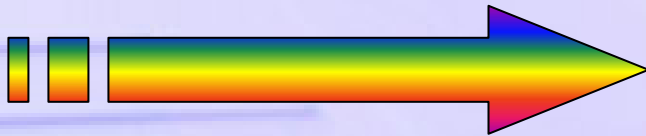
$$k_{12} = k_{11} / r_1$$



若已知 $r_1$ 和 $k_p$  ( $k_{11}=k_p$ )，可求得 $k_{12}$ 。

由 $k_{12}$ 值大小比较自由基活性的大小。

不同自由基与同一单体反应，哪个 $k_{12}$ 大，即哪个自由基先和单体反应。



活泼单体形成的自由基稳定，而活性小的单体，则形成的自由基活泼。

一般而言，单体与自由基的活性次序相反

polymer

### 3. 取代基对单体及自由基活性的影响

#### 共轭效应

#### (Resonance Effect)

- 有共轭效应的单体活性大，而自由基活性小；
- 无共轭效应的单体不活泼，自由基活泼。

如St、BD为共轭单体，单体活性大，而其自由基稳定；  
VAc、VC无共轭效应，自由基活泼，而单体稳定。



## 极性效应 (Polarity Effect)

推电子基使烯类单体双键带负电性，而吸电子基则使其带正电性，由于极性效应，极性相反的单体易共聚，有交替倾向

一些难均聚的单体，如马来酸酐、反丁烯二酸二乙酯，能与极性相反的单体如苯乙烯、乙烯基醚类共聚。



## 位阻效应

(Sterichindrance Effect)

- 1, 1 - 双取代空间效应不明显, 使单体活性提高;
- 1, 2 - 双取代, 有位阻, 使 $k_{12}$ 下降, 自由基活性降低。

polymer

# Q-e 概念

竞聚率是共聚反应中的重要参数，每一对单体有一对竞聚率。因此希望建立定量方程式来关联结构与活性的关系，然后估算竞聚率。

Alfrey-Price的Q-e方程

## Q-e 方程

共聚反应速率常数与共轭效应、极性效应联系起来

Q: 共轭因子, e: 极性因子

## Q-e 方程

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

$$k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1)$$

$$k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2)$$

$P_1$ 、 $Q_2$ : 从共轭效应来衡量自由基  $M_1^\bullet$  与单体  $M_2$  的活性,

$e_1$ 、 $e_2$ : 自由基  $M_1^\bullet$  和单体  $M_2$  极性的度量。

(假定单体及自由基的 $e$ 值相同)。

$e < 0$ , 为推电子基,  $e > 0$  为吸电子基

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$



$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1 (e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2 (e_2 - e_1)]$$

$$r_1 r_2 = \exp [-(e_1 - e_2)]^2$$

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

$r_1$ 、 $r_2$ 由实验求得，且规定  
St:  $Q=1.0$ ,  $e=-0.8$ , 由此可  
求得各单体的 $Q$ 、 $e$ 值

## Q-e 方程的作用

- 1) 预测单体的竞聚率与计算单体的Q-e值;
- 2) 比较单体活性: Q值大, 单体活性大;
- 3) 比较单体极性:  $e < 0$ : 供电子基团,  $e > 0$ : 吸电子基团;
- 4) 根据Q-e值判别共聚合行为;
  - Q值差别大, 难共聚。
  - Q、e值相近的单体易共聚, 为理想共聚。
  - e值相差大的单体易交替共聚。

# 小结

1. 无规、交替、嵌段、接枝共聚物。

2. 竞聚率  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 。

3. 共聚物组成方程。

4. 共聚物组成曲线 - 共聚行为类型

1) 交替共聚 (严格交替共聚);

2) 理想共聚 (理想恒比共聚);

3) 非理想共聚 (恒比点共聚);

4) 嵌段共聚。



$r_1 r_2 = ?$  曲线形

5. 共聚物组成与转化率的关系, 组成的控制。

6. 单体与自由基的活性及影响因素。

$1/r$  - 单体的相对活性,  $k_{12}$  - 自由基的活性。

7. Q-e方程与作用。