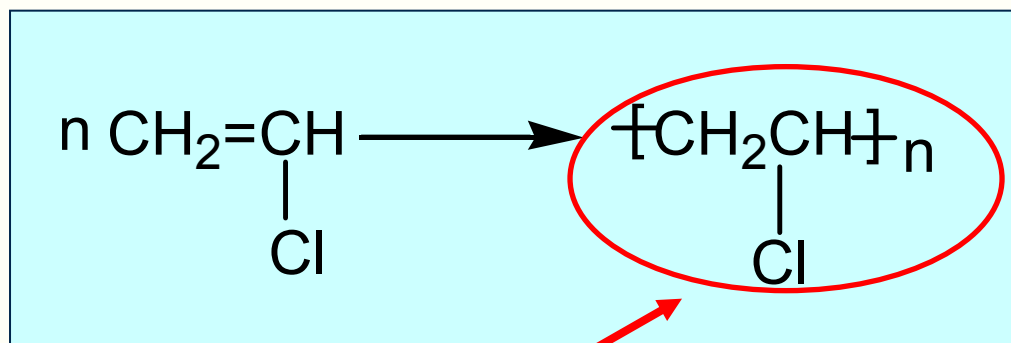


第四章 自由基共聚合

Free Radical Copolymerization

4.1 引言

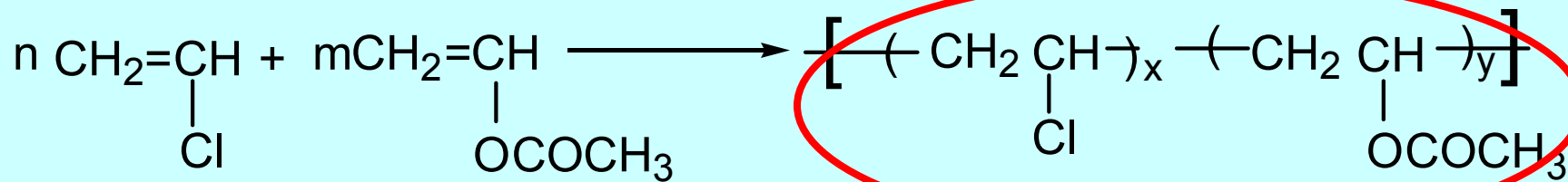
均聚合 (Homo-polymerization) : 由一种单体参加的聚合反应



均聚物 (Homo-polymer) : 均聚合所形成的产物，含一种结构单元。

共聚合 (Copolymerization) :

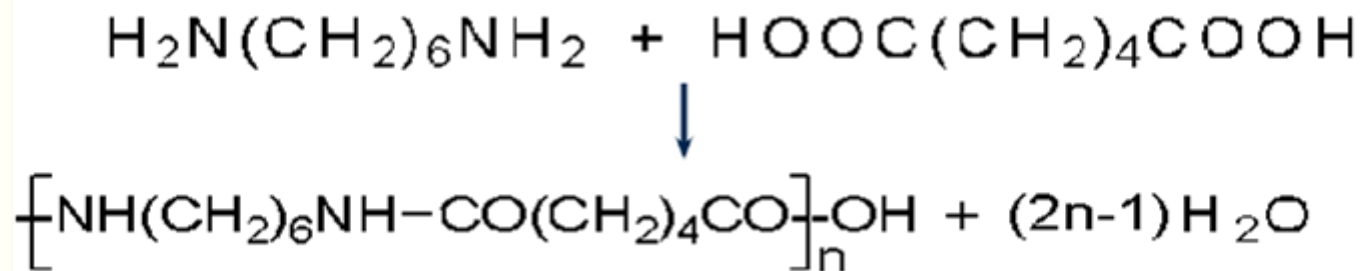
由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应



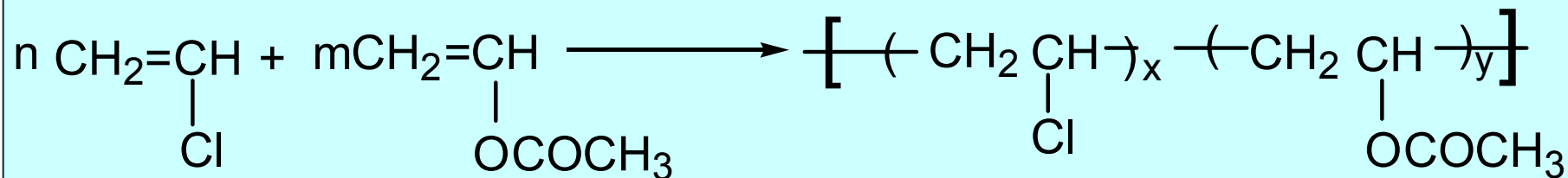
共聚物 (Copolymer) : 共聚合所形成的产物: 含有两种或多种结构单元。

共聚合中结构单元的特点: 结构单元与各自单体的元素组成相同。

共聚合反应与缩聚反应的区别



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。

共缩聚反应

共缩聚： 含同种基团的两种单体与另一种基团单体的缩聚。

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

} 缩聚

共聚物按照组成的单体数可分为二元共聚物、三元共聚物和多元共聚物。

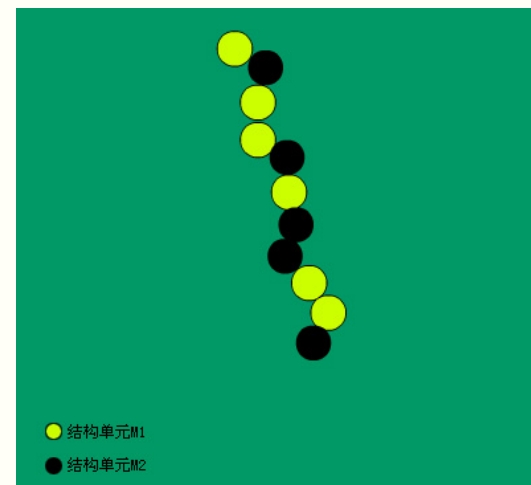
1) 共聚物的类型

二元共聚物按结构单元在大分子链上的排列方式，可分：

- ❖ 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)

❖ 无规共聚物 (Random Copolymer)

大分子链中两种结构单元 M_1 、 M_2 无规则地排列：

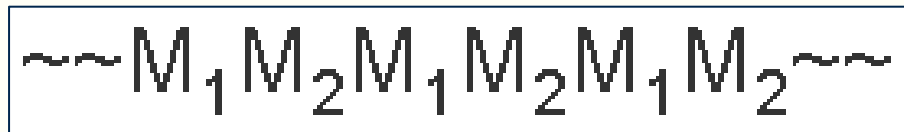


M_1 、 M_2 各自连续连接的数目较少，且按一定几率分布。

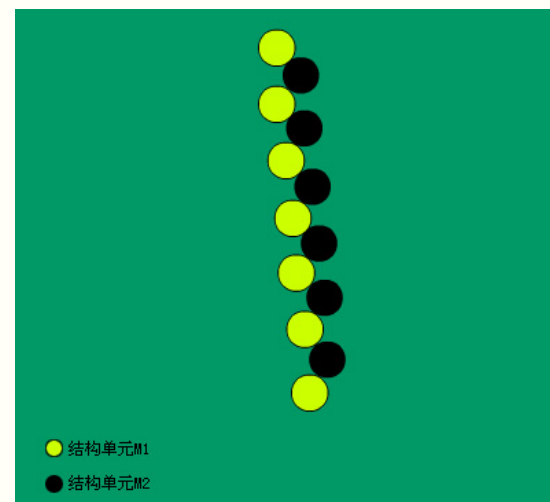
自由基共聚物一般属于无规共聚物，如P(VC-VAc)

❖ 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：

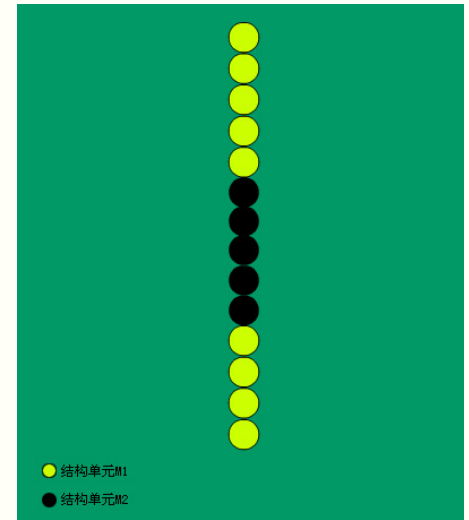


如St-MAn溶液共聚所得的聚合物



❖ 嵌段共聚物 (Block Copolymer)

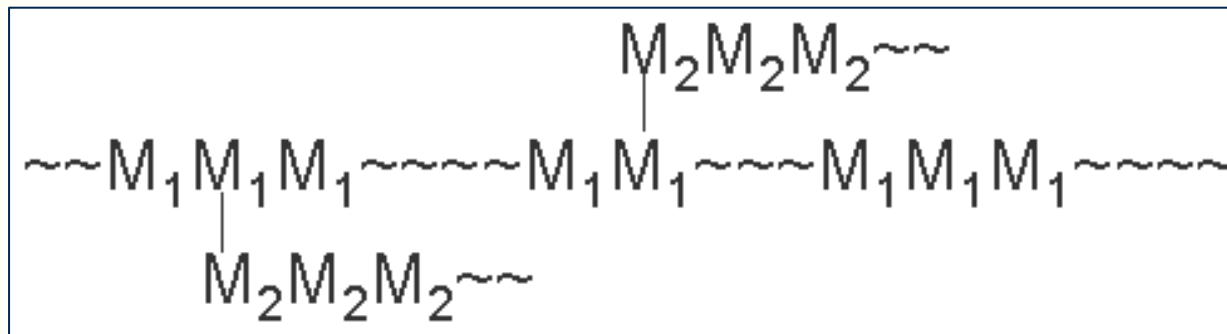
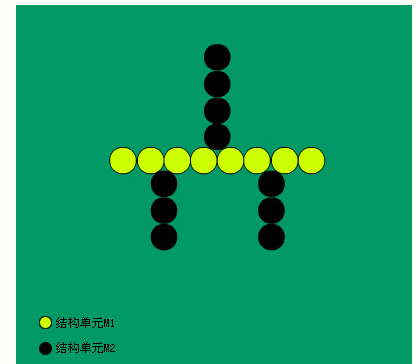
较长的 M_1 链段与另一较长的 M_2 链段构成大分子，每链段有几百至几千个结构单元组成。



如SBS热塑性弹性体： St-Bd-St三嵌段共聚物。

❖ 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

2) 共聚物的命名

《高分子化学命名原则》：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”。

如：聚氯乙烯-醋酸乙烯酯；氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

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

IUPAC命名中，在两种共聚单体间插入表明共聚物类型的字节：**co**、**alt**、**b**、**g**分别为Copolymer、Alternating、Block、Graft缩写。

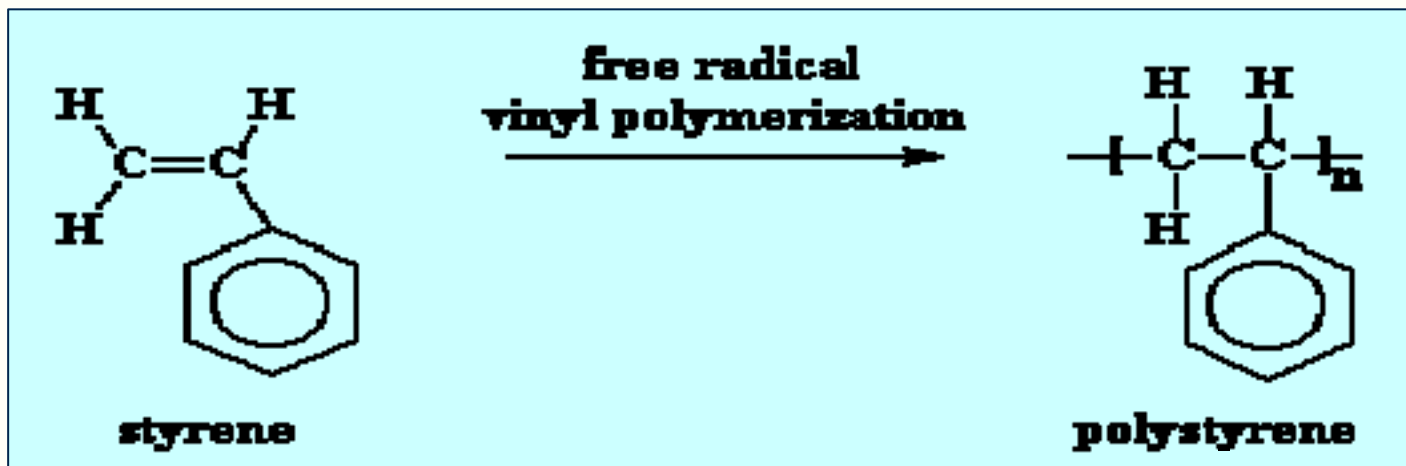
3) 研究共聚合反应的意义

实际应用

- ❖ 通过共聚合，增加聚合物品种，扩大单体应用范围
如顺丁烯二酸酐和1,2-二苯基乙烯，都不能均聚；
若共聚合：组成比为 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。

通过共聚合，改变聚合物结构，改进聚合物诸多性能，如机械性能、热性能、染色性能、表面性能等。

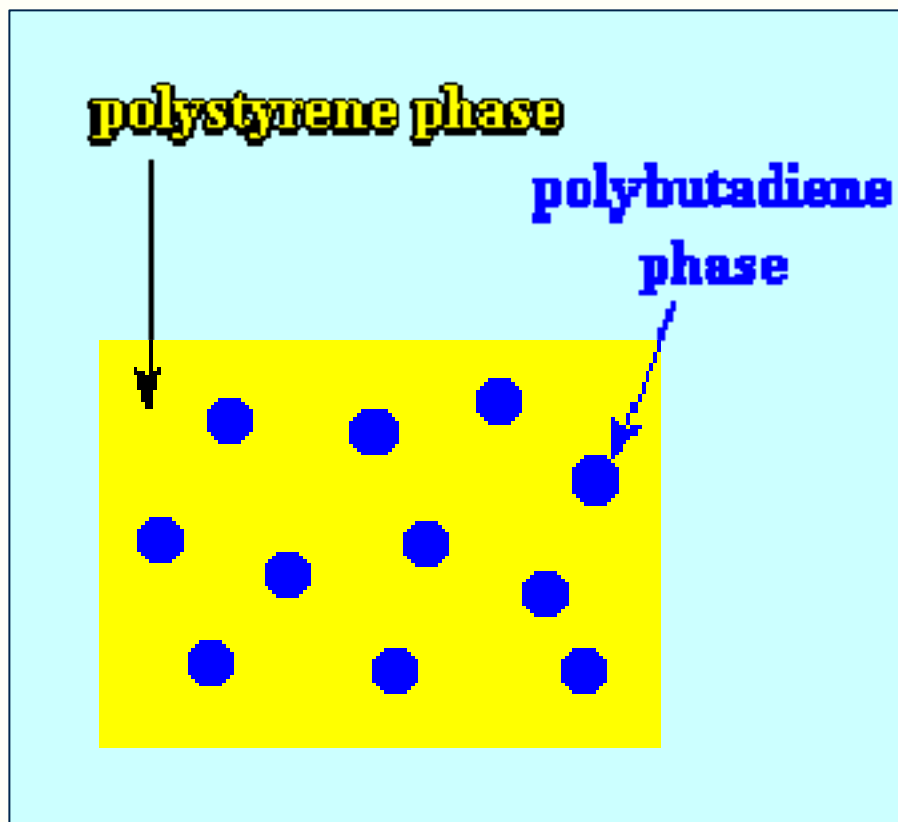
苯乙烯 (Styrene, St)



PS用途广泛的通用塑料，其电绝缘性、化学稳定性、光学性能和加工性能十分优良，且生产工艺成熟，不仅作为通用塑料、工程塑料，还作为合成橡胶，但其大部分属于共聚物

普通PS（均聚物）
性脆、抗冲击强度
低。实用意义不大。

在St聚合体系中加入PB，使St在PB主链上接枝共聚合。



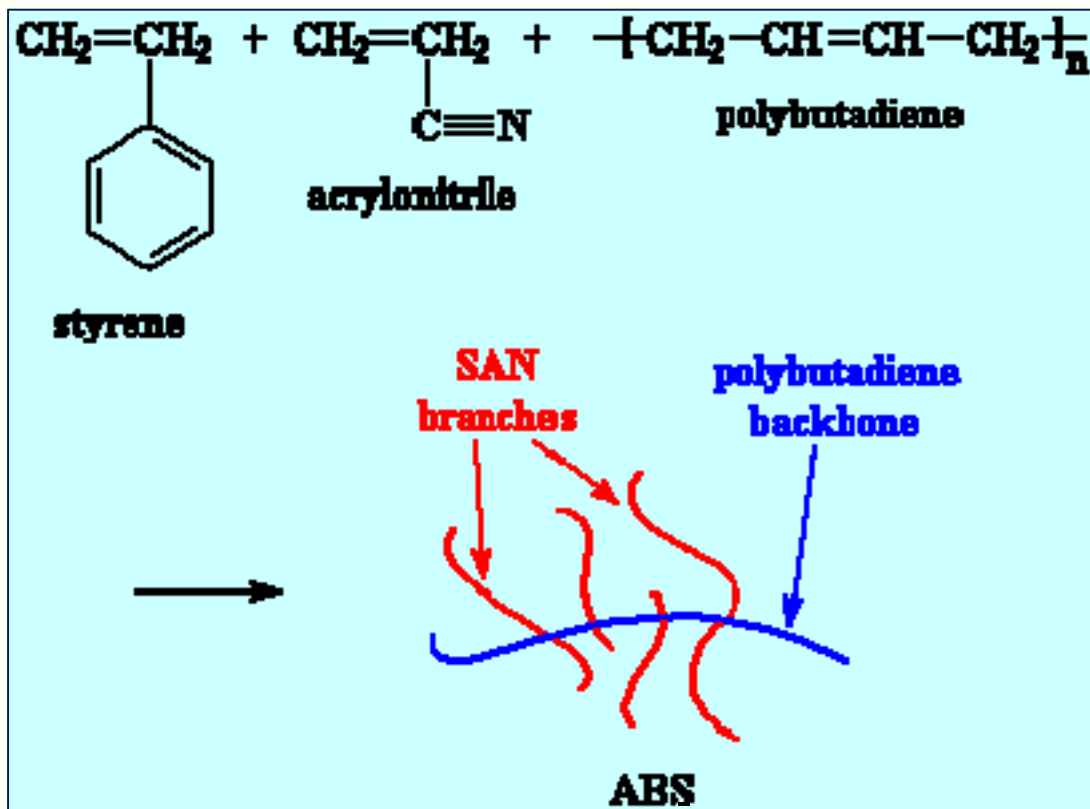
PS和PB不相容，St和Bd链段分别聚集，产生相分离，形成“海岛”结构。PB相区可吸收冲击能，提高了PS的冲击强度，形成**HIPS** (High-Impact Polystyrene)。



St与Bd进行自由基乳液共聚，可得无规共聚物——**丁苯橡胶 (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)**，**(合成橡胶的第一大品种)** 丁苯橡胶的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。

SBS是由St、Bd合成的三元嵌段共聚物，是一种新型的热塑性弹性体，具有弹性高、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。

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树脂（Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer）**



ABS是综合性能非常好的工程塑料，其高强度是因为SAN上的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 有很强极性，会相互聚集将ABS分子链紧密结合在一起。同时，具有橡胶性能的PB使ABS具有良好的韧性和耐寒性。ABS广泛用于汽车、飞机零件、机电外壳等。

S: 苯乙烯、B: 丁二烯

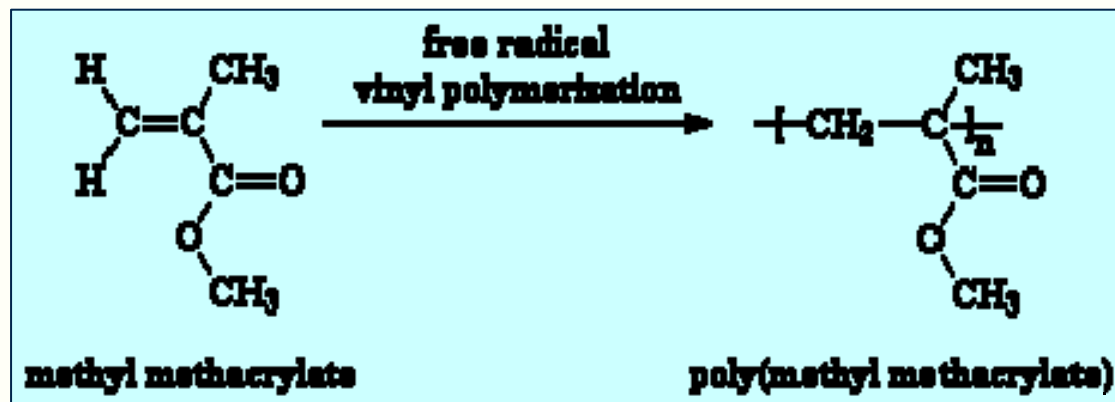
无规共聚: **-S-B-B-S-B-S-S-S-B-B-S-B-: SBR**

接枝共聚: **-B-B-B-B-B-B-----B-B-B-B-B-B-: HIPS**

S
S
S
|
S
S
S
S

嵌段共聚: **-S-S-S-B-B-B-S-S-S-S- SBS热塑性弹性体**

甲基丙烯酸甲酯 (Methyl Methacrylate, MMA)



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 (Vinyl Chloride, VC)

PVC世界年产量超过1000万吨，占第二位，仅次于PE。



PVC机械性能好，但对光、热稳定性差，脆性大。

- ❖ VC与VAc共聚：VAc起着内增塑作用，改善流动性能，易加工。含5%VAc的硬共聚物可制造挤压管、薄板等；含20~40%VAc的软质共聚物可制造管材、手提包和地板砖等。
- ❖ VC与偏氯乙烯共聚：具有耐油脂、抗氧化和抗水蒸气性能，广泛用于包装薄膜和涂料。

理论方面应用

- ❖ 利用共聚合反应测定单体及自由基的活性（本章第七节）
- ❖ 并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。

4.2 二元共聚物组成 (Copolymer Composition)

共聚单体化学结构不同，活性不同



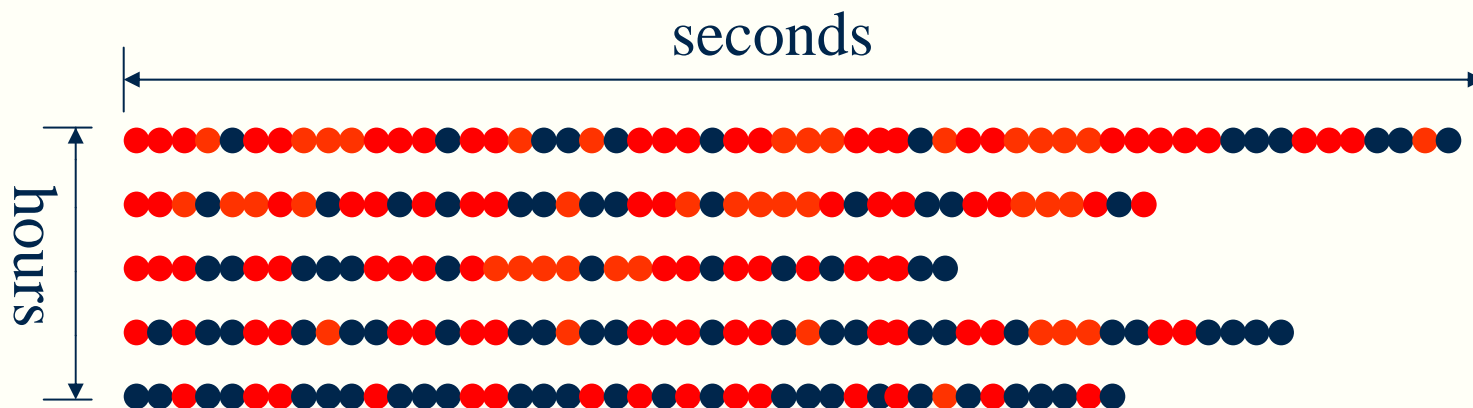
进入共聚物链中的单体比例（即共聚物组成）不同，并导致单体配比发生变化。



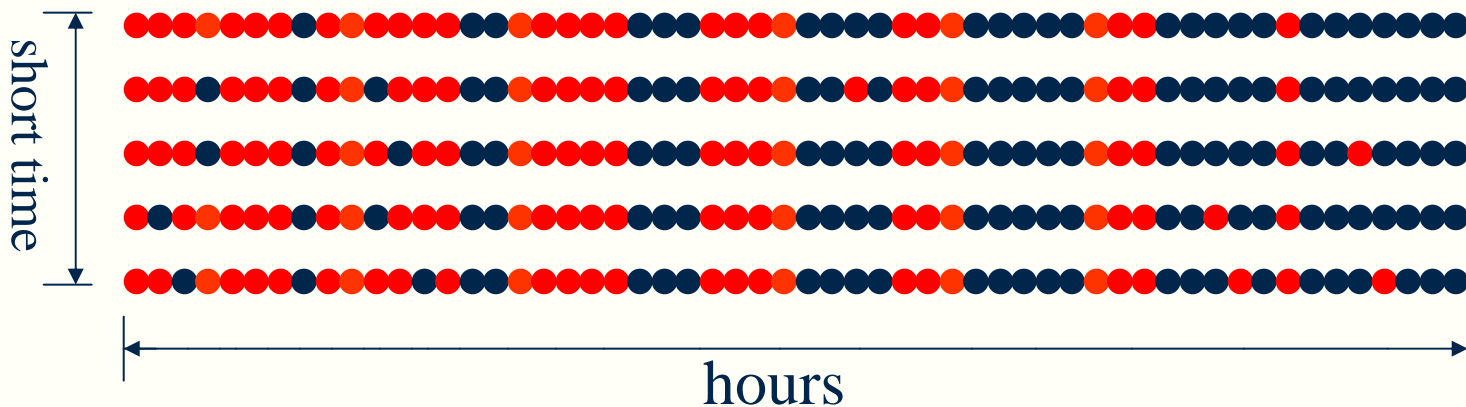
共聚物组成随转化率（ C ）而变，存在组成分布。

共聚物组成：瞬时组成、平均组成、组成分布、链段序列分布（更加微观）等。

传统自由基共聚中聚合物链的增长过程:



活性自由基共聚中聚合物链的增长过程:



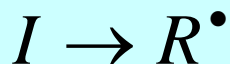
(1) 共聚物组成微分方程

描述某一瞬间共聚物组成与单体组成间的定量关系

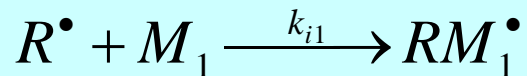
A. 共聚合机理

自由基共聚合也分为链引发、链增长、链终止等基元反应。

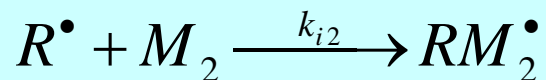
1) 链引发 (Initiation) :



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



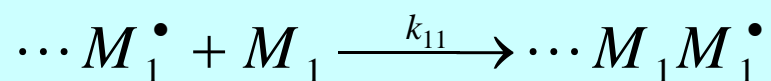
$$R_{i1} = k_{i1}[R^\bullet][M_1]$$



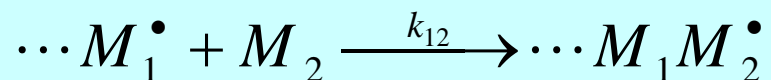
$$R_{i2} = k_{i2}[R^\bullet][M_2]$$

下标中的第一个数字表示某自由基，第二个数字表示某单体。

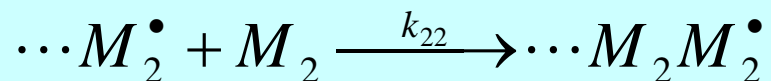
2) 链增长 (Propagation) :



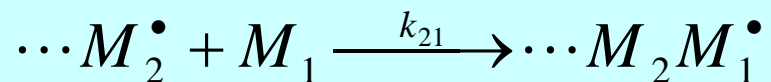
$$R_{11} = k_{11} [M_1^\bullet] [M_1]$$



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



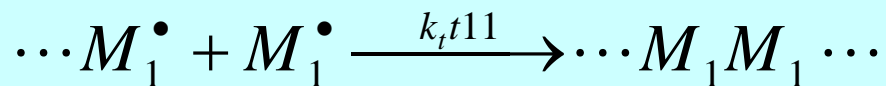
$$R_{22} = k_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$$



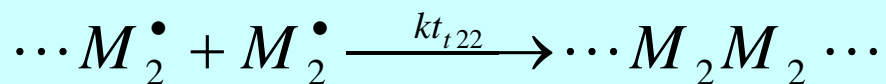
$$R_{21} = k_{21} [M_2^\bullet] [M_1]$$

k_{11} 、 k_{22} : M_1 、 M_2 的均聚速率常数; 余类推。

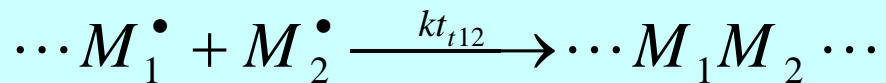
3) 链终止 (Termination)



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



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



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

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, 余类推。

2个自我终止、
1个交叉终止

B. 共聚物组成方程的推导

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, 故又称Mayo-Lewis方程。

长链假定: 链引发对共聚组成基本无影响。

共聚速率: 单位时间内单体的消耗速率

M_1 的消耗速率:

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

M_2 的消耗速率:

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

某瞬间进入共聚物中
单元组成比 (m_1/m_2)
等于两单体消耗速率
比。

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

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

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

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

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

“稳态假定”：两自由基互变速率相等，即 $R_{12}=R_{21}$

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

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

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

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

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

引入竞聚率
(Reactivity Ratios)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{11}/k_{12}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + k_{22}/k_{21}[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

竞聚率 r_1 、 r_2 ：均聚速率常数和共聚速率常数之比，表征了单体自聚与共聚能力之比。

共聚物瞬时组成方程：

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

$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ：某瞬时共聚物组成摩尔比

$\frac{[M_1]}{[M_2]}$ ：某瞬时单体的摩尔比

设 F_1 、 F_2 分别为某一瞬时共聚物中单体单元 M_1 、 M_2 的摩尔分率； f_1 、 f_2 分别为该瞬时单体 M_1 、 M_2 的摩尔分率。
则

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}, \quad F_2 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]}$$

用摩尔分率表示，则共聚物瞬时组成方程为：

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

注意：推导过程的四个假定：

- ❖ “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；
- ❖ “长链”假定： 共聚物聚合度很大，组成仅由链增长反应决定；
- ❖ “稳态”假定： 自由基总浓度及两种链自由基浓度均不随时间而变；
 $R_i = R_t$ （即均聚中的稳态假定）
 $R_{12} = R_{21}$ （自由基互变速率相等）
- ❖ “不可逆”假定： 无解聚等副反应。

(2) 共聚行为 - 共聚物组成曲线

不同的两单体竞聚率 r_1 、 r_2 ，将显现出不同的共聚行为。

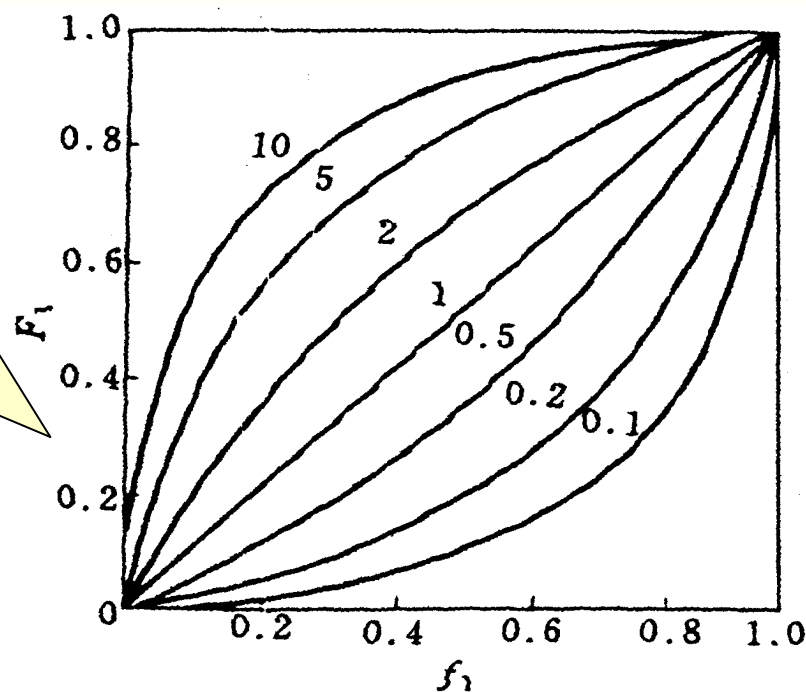
典型的 r 与共聚行为的关系：

- ❖ $r_1 = 0$ ，即 $k_{11} = 0$ ：只能共聚 (活性链只能加上异种单体)
- ❖ $r_1 \rightarrow \infty$ ，即 $k_{11} \gg k_{12}$ ：只能均聚
- ❖ $r_1 < 1$ ，即 $k_{11} < k_{12}$ ：共聚能力大于均聚 (端基更利于加异种单体)
- ❖ $r_1 > 1$ ，即 $k_{11} > k_{12}$ ：更易均聚

可通过摩尔分率形式的共聚物瞬时组成方程计算得到共聚物组成曲线，以此表征两单体的共聚行为。

如理想共聚 ($r_1 \cdot r_2 = 1$) 时，
分别设 $r_1 = 0.5, 1, 2, 5, 10$ ，
由摩尔分率形式的共聚物瞬时组成方程计算得

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



理想共聚时的共聚物组成曲线

考虑以下几种情形:

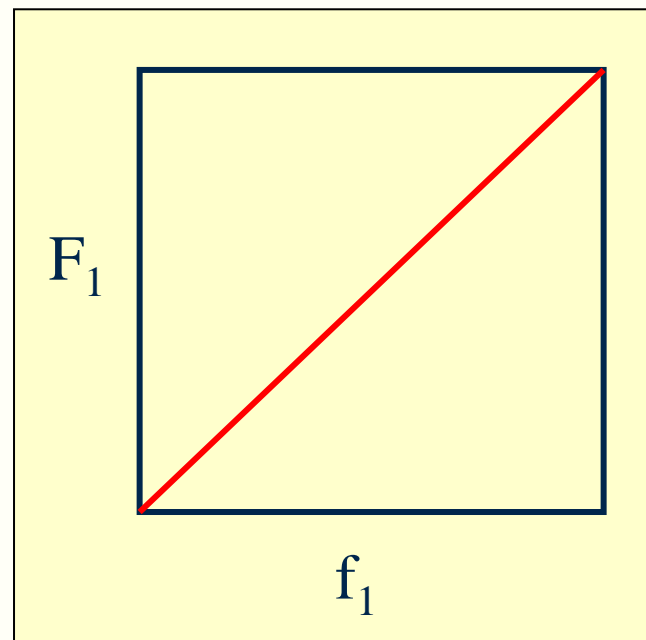
1) $r_1 = r_2 = 1$

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

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

称 理想恒比共聚 (Azeotropic Copolymerization)

- ❖ 两自由基均聚和共聚增长几率相同
- ❖ 共聚物组成与单体组成相同, 且与转化率C无关
- ❖ 组成曲线呈一对角直线



例: MMA - 偏氯乙烯、四氯乙烯 - 三氯氯乙烯的共聚

一般, $r_1 \cdot r_2 = 1$, 则 $r_1 = 1/r_2$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{或} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

统称 理想共聚 (Ideal Copolymerization)

❖ 组成方程: 共聚物组成摩尔比是单体组成摩尔比的 r_1 倍

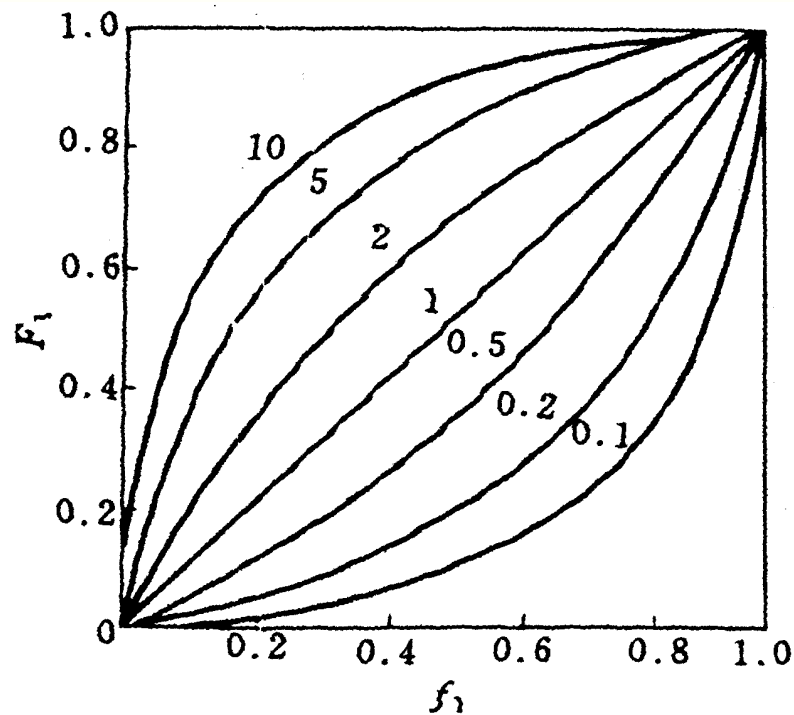
❖ 组成曲线不与恒比对角线相交，与另一对角直线对称

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

组成曲线在恒比对角线上方， $F_1 > f_1$

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

组成曲线在恒比对角线下方， $F_1 < f_1$



理想共聚时的共聚物组成曲线
(曲线上数字为 r_1 值)

例：60℃丁二烯($r_1=1.39$)-苯乙烯($r_2=0.78$)共聚

此外，离子共聚往往具有理想共聚的特征。

2) $r_1 \cdot r_2 = 0$ 为 交替共聚 (Alternating Copolymerization)

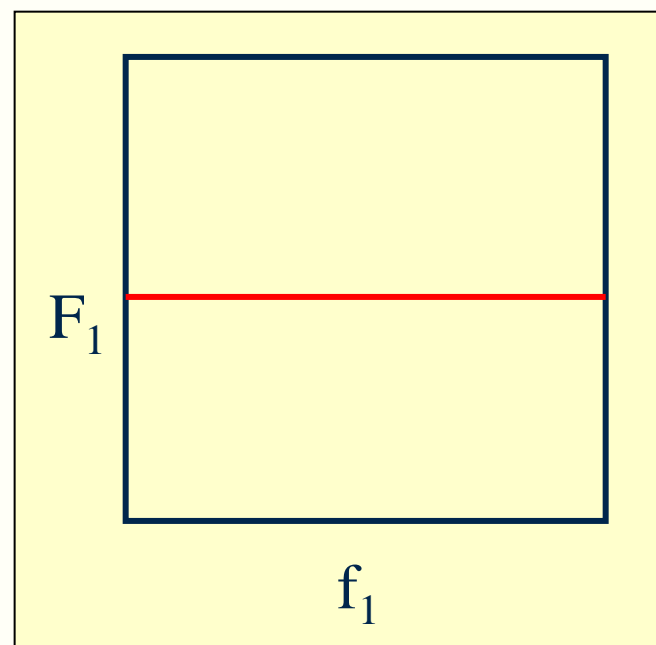
若 $r_1=r_2=0$, 即 $k_{11}=0$, $k_{22}=0$, 只能共聚, 不能均聚, 为严格交替共聚。

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

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

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

- ❖ 组成曲线呈一条水平线, 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时, 共聚合停止



严格交替共聚组成曲线

例: 马来酸酐和醋酸2-氯烯丙基酯共聚

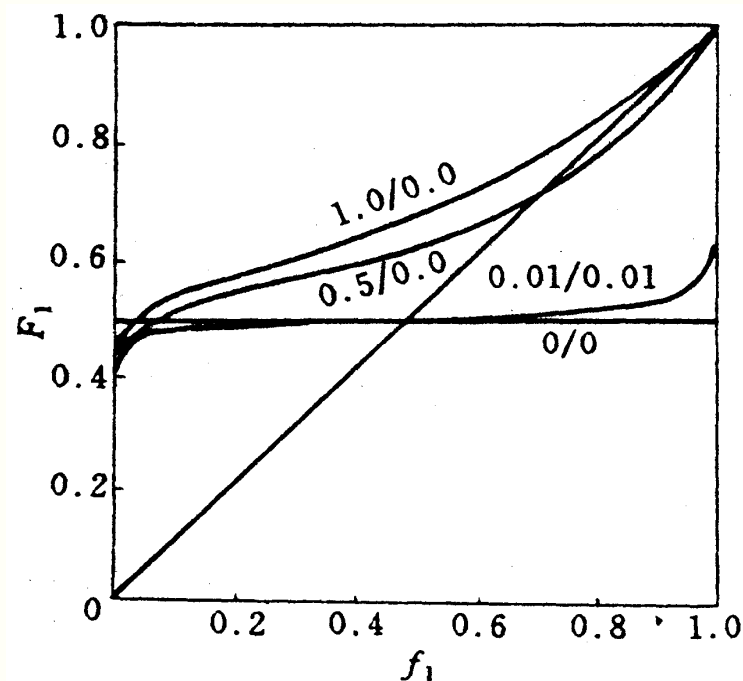
一般交替共聚: $r_2=0$, $r_1>0$,

$$\text{则 } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

❖ 当 $[M_2]$ 过量很多时, 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。

❖ $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 不相上下时, $F_1 > 0.5$

例: 60°C 时St ($r_1=0.01$)与马来酸酐 ($r_2=0$)的共聚合。



交替共聚组成曲线 (曲线上数值为 r_1/r_2)

3) $r_1 < 1, r_2 < 1$ 为 有恒比点的非理想共聚

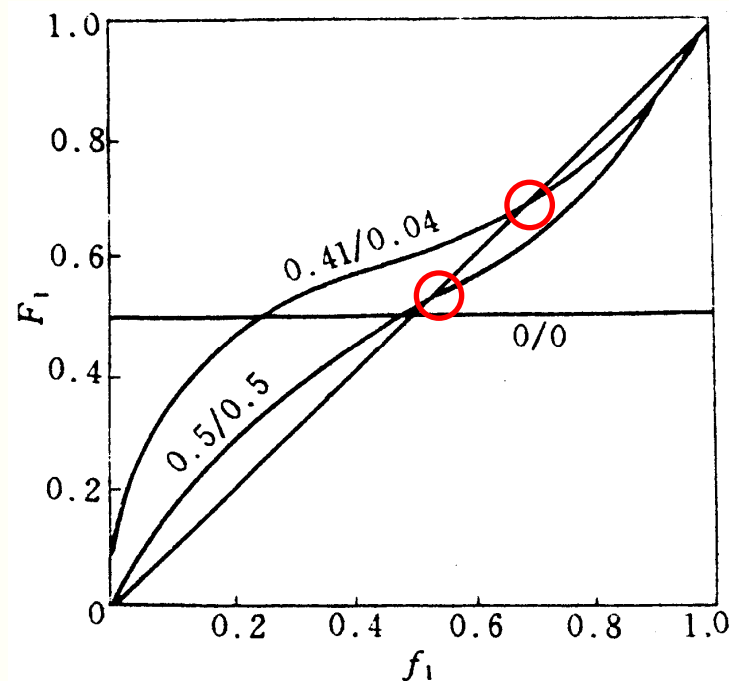
即 $k_{11} < k_{12}, k_{22} < k_{21}$ ，表明：两单体共聚能力均大于均聚能力。

❖ 组成曲线与恒比对角线有一交点（**恒比点**），且呈反S型。

❖ 恒比点时，

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \Rightarrow \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} = 0 \Rightarrow \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1}$$



非理想恒比共聚曲线

特例: $r_1=r_2<1$

恒比点:
$$F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = 0.5$$

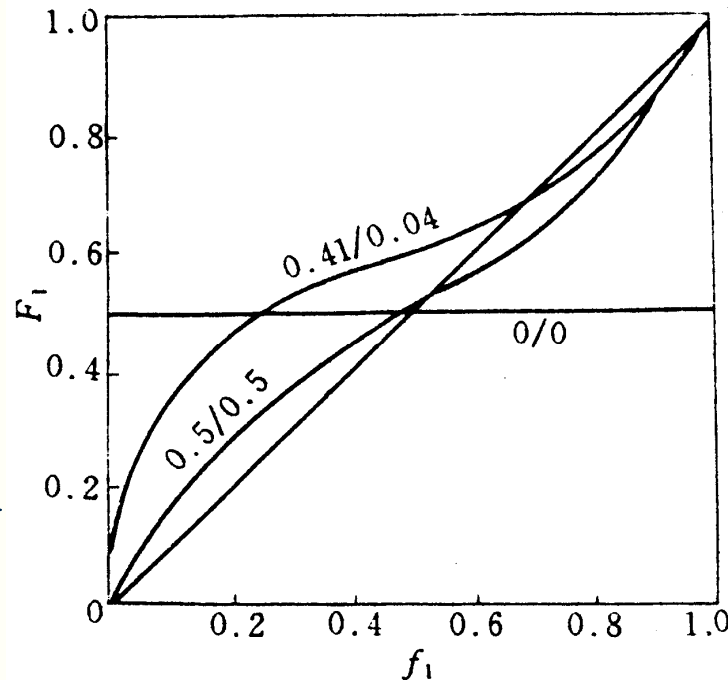
❖ 组成曲线关于恒比点呈对称

例: AN ($r_1=0.83$)与MA($r_2=0.83$)共聚

若 $r_1 \neq r_2 < 1$

❖ 组成曲线关于恒比点不对称

例: St ($r_1=0.41$)-AN ($r_2=0.04$)、Bd ($r_1=0.3$)-AN($r_2=0.2$)共聚



非理想恒比共聚曲线，反S形

4) $r_1 \cdot r_2 < 1$ 统称为非理想共聚 (Non-ideal Copolymerization)

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

❖ M_1 易均聚, M_2 易共聚

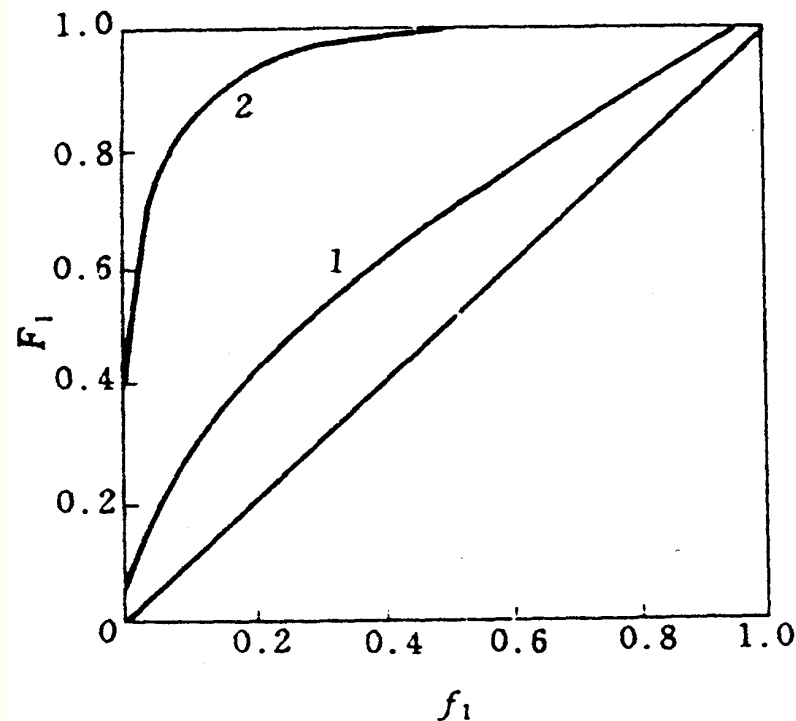
❖ 不与恒比对角线相交, 在其上方

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

❖ M_2 易均聚, M_1 易共聚

❖ 组成曲线处于对角线的下方

❖ 聚合实例很多



非理想非恒比共聚曲线

1: VC ($r_1=1.68$)-VAc ($r_2=0.23$)

2: St ($r_1=55$)-VAc ($r_2=0.01$)

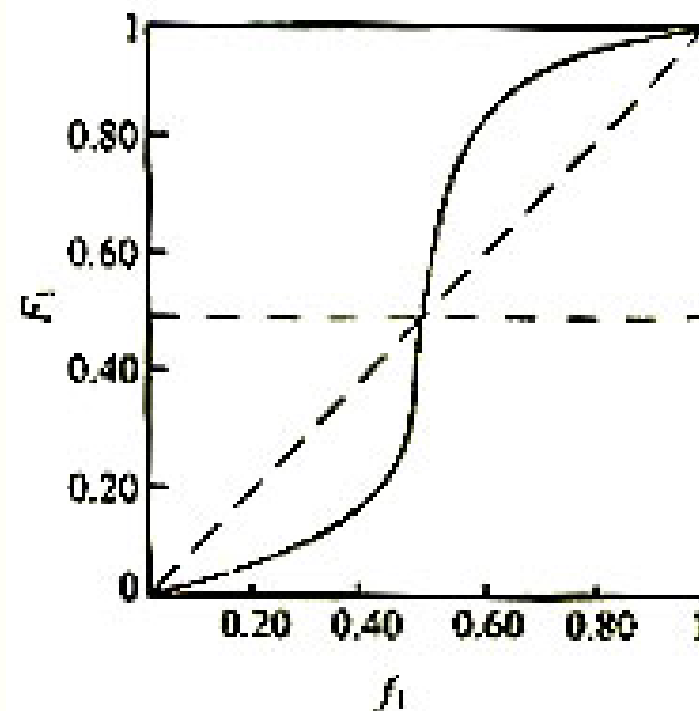
5) $r_1 > 1, r_2 > 1$ 为嵌段共聚 (Block Copolymerization)

即 $k_{11} > k_{12}, k_{22} > k_{21}$

❖ 两种单体均容易均聚，其链自由基均有利于与同种单体反应

❖ 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



嵌段共聚曲线

例: St($r_1=0.38$) - 异戊二烯($r_2=2.05$) 共聚

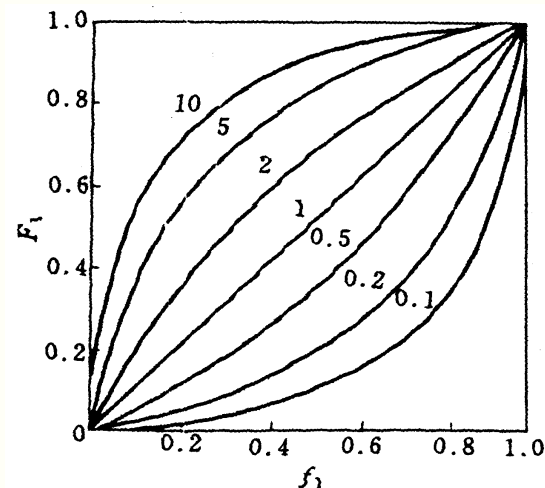
小 结

❖ $r_1 r_2 = 1$ 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

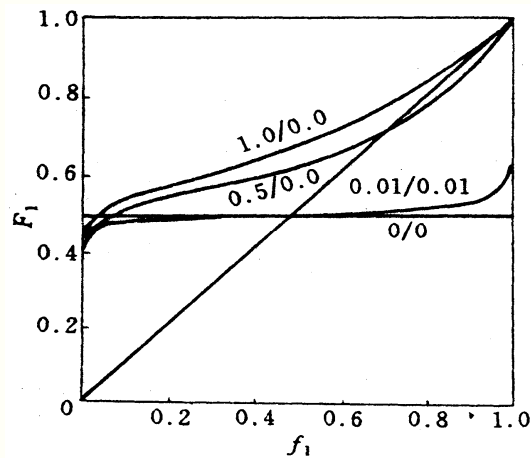


❖ $r_1 r_2 = 0$ 交替共聚

$r_1 = r_2 = 0$: 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 $F_1 = 0.5$

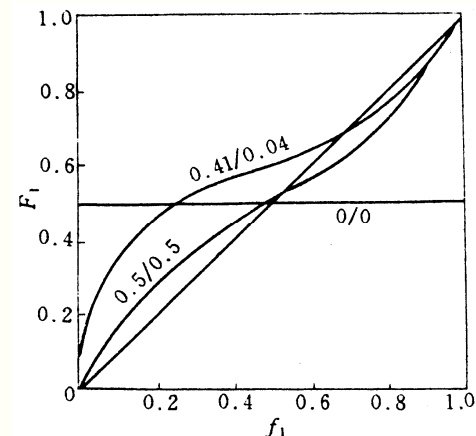
$r_1 > 0, r_2 = 0$: 接近交替共聚, 曲线与水平线 $F_1 = 0.5$ 有交点



r_1, r_2 愈接近于 0, 交替程度愈大; 愈接近于 1, 愈接近于理想共聚

❖ $r_1 < 1, r_2 < 1$ 有恒比点的非理想共聚

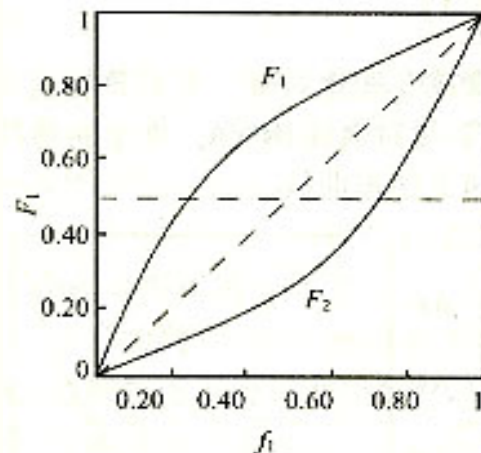
有恒比点，曲线具有反S的形态特征



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

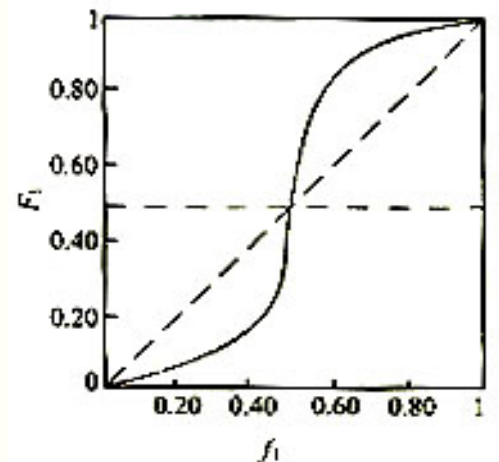
$r_1 > 1, r_2 < 1$: 组成曲线位于对角线上方

$r_2 > 1, r_1 < 1$: 组成曲线位于对角线下方



❖ $r_1 > 1, r_2 > 1$, 嵌段共聚

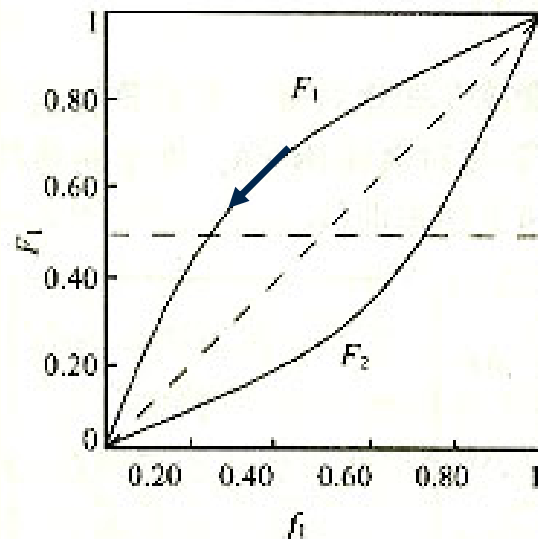
曲线具有正S的形态特征，同样也具有恒比点



(3) 共聚物组成与转化率的关系

定性描述

由于共聚单体活性（或竞聚率）的不同，除恒比点外，共聚物组成不等于单体组成，且随着C而变。



例1: $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$ ，且 $r_1 \cdot r_2 < 1$ 时，为非理想共聚（瞬时组成曲线在恒比线上方，即 $F_1 > f_1$ ）

若起始单体组成为 f_1^0 ，则

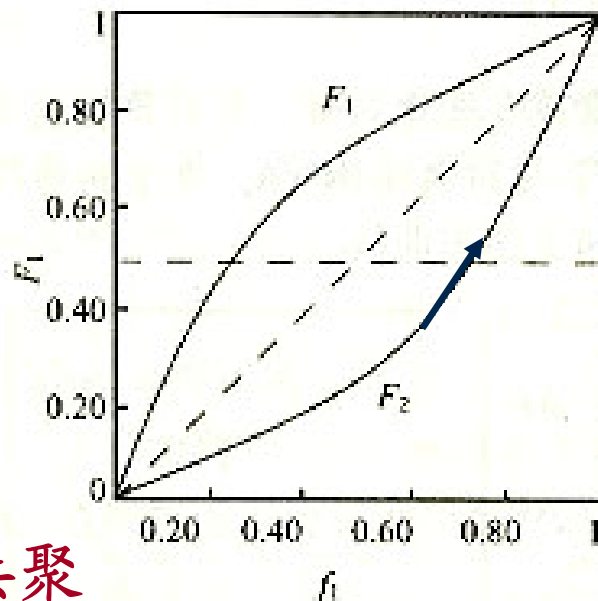
对应的起始瞬时共聚物组成: $F_1^0 > f_1^0$

残留单体组成 f_1 递减，相应的共聚物的瞬时组成 F_1 也递减。

$$C \uparrow \Rightarrow f_1 \downarrow \Rightarrow F_1 \downarrow$$

例2: $r_2 > 1$ 、 $r_1 < 1$, 且 $r_1 \cdot r_2 < 1$, 为非理想共聚 (瞬时组成曲线在恒比线下方)

$$F_1^0 < f_1^0 \longrightarrow C \uparrow \Rightarrow f_1 \uparrow \Rightarrow F_1 \uparrow$$



例3: $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, 为有恒比点的非理想共聚

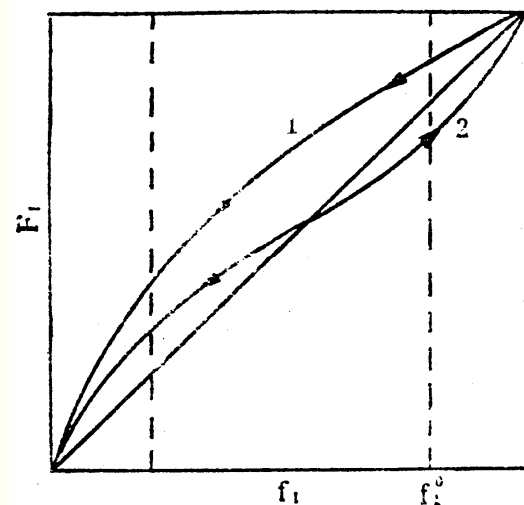
● 在恒比点, C 对共聚物组成无影响

● $f_1^0 < \text{恒比点}$, $F_1^0 > f_1^0$

$$C \uparrow \Rightarrow f_1 \downarrow \Rightarrow F_1 \downarrow$$

● $f_1^0 > \text{恒比点}$, $F_1^0 < f_1^0$

$$C \uparrow \Rightarrow f_1 \uparrow \Rightarrow F_1 \uparrow$$



例4: $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, 为嵌段共聚

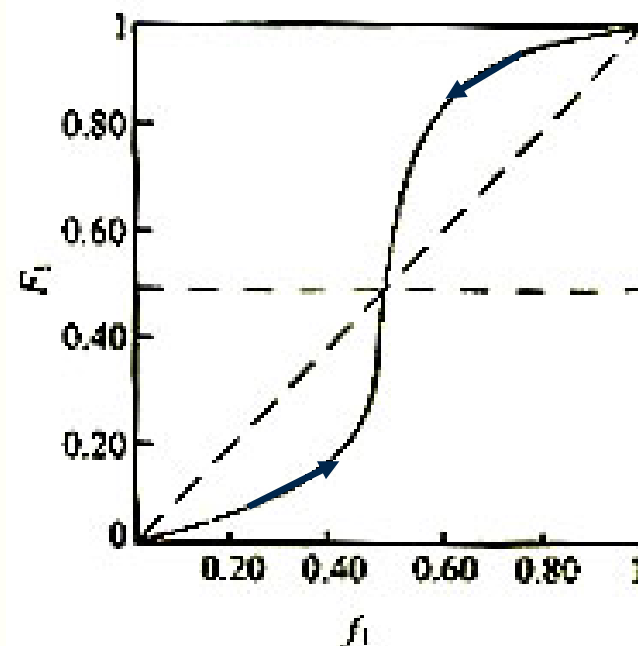
● 在恒比点, C共聚物组成无影响

● $f_1^0 < \text{恒比点}$, $F_1^0 < f_1^0$

$$C \uparrow \Rightarrow f_1 \uparrow \Rightarrow F_1 \uparrow$$

● $f_1^0 > \text{恒比点}$, $F_1^0 > f_1^0$

$$C \uparrow \Rightarrow f_1 \downarrow \Rightarrow F_1 \downarrow$$



共聚物瞬时组成、平均组成 ~ C 曲线

❖ 瞬时组成与C的关系（Skeist方程）

共聚瞬间，对 M_1 作物料衡算：

$$F_1 dM = M f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1)$$

↓
单位体积瞬间形成的共聚物中 M_1 的摩尔数

↓
瞬间共聚前 M_1 的摩尔浓度

↓
瞬间共聚后 M_1 的摩尔浓度

M: 两单体的总摩尔数；在dt时间内有dM摩尔单体进行共聚

$$F_1 dM = M f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1)$$

重排并忽略二次微分项 $dM df_1$

$$\frac{dM}{M} = \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

在 f_1^0 与 f_1 间数值或图解积分

$$\ln \frac{M}{M_0} = \ln(1 - C) = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

Meyer将式 $F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$ **代入**

$$\ln \frac{M}{M_0} = \ln(1 - C) = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

积分得:

$$C = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_1^0} \right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_2^0} \right)^\beta \left(\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma$$

通过计算机处理得 $f_1 \sim C$ 关系式, 利用式4-11进一步可得 $F_1 \sim C$ 关系式

共聚物瞬时组成与转化率的关系

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

❖ 共聚物中平均组成 \overline{F}_1 与C关系

两单体的起始总数

$$M^0 = 1\text{mol}$$

$$\overline{F}_1 = \frac{M_1^0 - M_1}{(M_1^0 + M_2^0) - (M_1 + M_2)} = \frac{M_1^0 - M_1}{M^0 - M} = \frac{\text{进入共聚物中单体 1 的浓度}}{\text{进入共聚物的总单体浓度}}$$

↓ $C = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$

$$\overline{F}_1 = \frac{f_1^0 - f_1(1-C)}{C}$$

共聚物平均组成与原料起始组成、瞬时单体组成与转化率的关系

\overline{F}_1 : 共聚物中单元 M_1 的平均组成

$f_1^0 = \frac{M_1^0}{M_0^0} = M_1^0$: 起始原料组成

$f_1 = \frac{M_1}{M}$: 瞬时单体组成

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

例：60℃ VC和VAc 共聚： $r_1=1.68$ ， $r_2=0.23$

$$F_1 = 0.605 f_1 + 0.395$$



代入后积分

$$\ln(1 - C) = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

$$C = 1 - \left(\frac{1 - f_1^0}{f_1} \right)^{2.53}$$

常用 $f_1=0.6 \sim 1.0$

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

$$\mathbf{F}_1 \sim \mathbf{f}_1$$

$$C = 1 - \left(\frac{f_1}{f_1^0} \right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_2^0} \right)^\beta \left(\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma$$

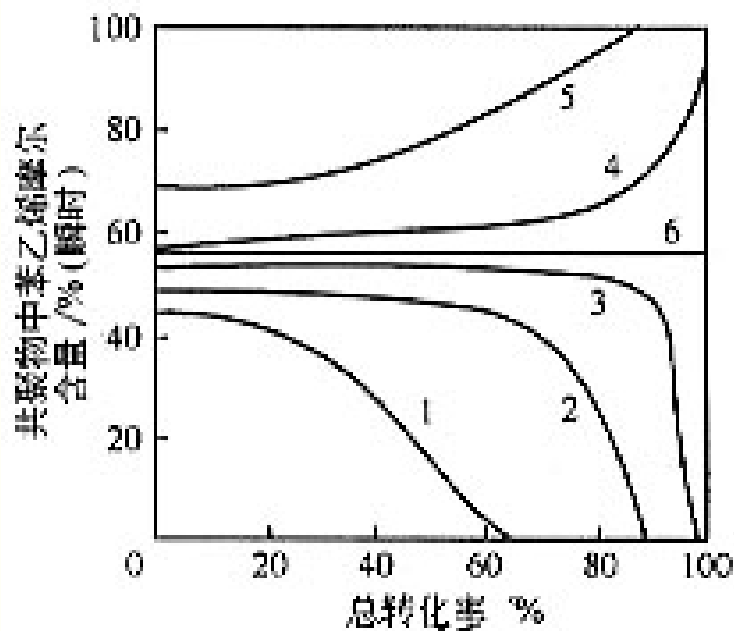
$$\mathbf{f}_1 \sim \mathbf{C}$$

$$\overline{F}_1 = \frac{f_1^0 - f_1(1 - C)}{C}$$

$$\overline{\mathbf{F}}_1 - \mathbf{C}$$

共聚物组成的控制

St—反丁烯二酸二乙酯
($r_1=0.30$, $r_2=0.07$)
有恒比点的非理想共聚



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: $C < 90\%$

St—反丁烯二酸二乙酯瞬时共聚物组成
 F_1 与C的关系

共聚物组成的控制方法:

❖ 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。

- 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。

❖ 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。

须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、VC-VDC共聚等。

4.4 共聚物组成方程的偏离

推导共聚物组成方程时两个重要假定：

❖ 前末端单元（末端自由基前一单元）对自由基活性无影响

————→ 动力学性质

❖ 增长反应不可逆(无解聚) —————→ 热力学性质

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

1) 前末端效应 (Effect of Penultimate Monomer Unit)

大分子末端自由基的活性不仅受端基的影响，还受到前末端的影响，这一现象称为前末端效应。

带有位阻或极性较大的基团的烯类单体易产生前末端效应。

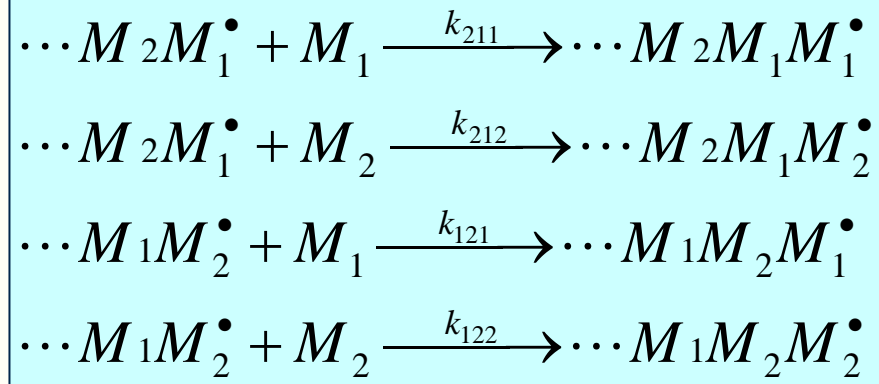
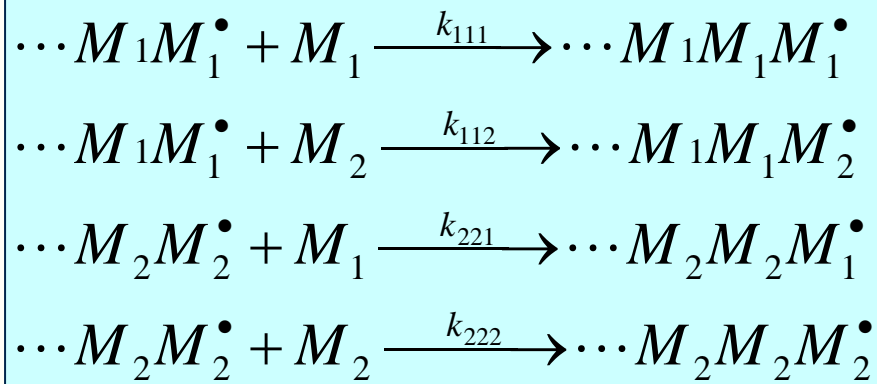
苯乙烯-反丁烯二腈、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈等自由基共聚体系均有前末端效应

前末端效应

末端为 M_1^\bullet 的自由基: $\cdots M_1 M_1^\bullet$ $\cdots M_2 M_1^\bullet$

末端为 M_2^\bullet 的自由基: $\cdots M_1 M_2^\bullet$ $\cdots M_2 M_2^\bullet$

共有4种链自由基、8个增长反应:



4个竞聚率

$$\begin{array}{ccc} \boxed{r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}}} & \xrightarrow{\quad} & \boxed{r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}} \\ \boxed{r_1' = \frac{k_{211}}{k_{212}}} & & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \boxed{r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}}} & \xrightarrow{\quad} & \boxed{r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}} \\ \boxed{r_2' = \frac{k_{122}}{k_{121}}} & & \end{array}$$

每种单体对应应有2种竞聚率，一种竞聚率代表增长种末端和前末端单元相同，另一种则不同。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{R_{111} + R_{221} + R_{121} + R_{211}}{R_{112} + R_{222} + R_{122} + R_{212}}$$

可推导出 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ 与 $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ 的关系式

4.5 多元共聚

(Multi-component Copolymerization)

常见的三元共聚物往往以两种主要单体来确定主要性能，少量第三单体作特殊改性。

如：氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物中加1~2%马来酸酐，可提高粘结力；

丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚时，加1~2%衣康酸，可提高其染色性能；

乙丙橡胶如含有2~3%二烯烃，可提供交联的双键。

三元 (Tri-Component) 共聚

三种单体参加反应，共聚物由三个单体单元组成。

3种自由基；3个引发反应；9个增长反应；6个终止反应；6个竞聚率



二元共聚:

2个引发反应；4个增长反应；3个终止反应；2个竞聚率

6个竞聚率:

M_1-M_2

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

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

M_2-M_3

$$r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}$$

$$r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$$

M_1-M_3

$$r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}$$

$$r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$$

作三种自由基的稳态假定，可导出三元共聚组成方程。

如下两种稳态假定，分别得到两种不同形式的三元共聚物组成方程：

Alfrey-Goldfinger的稳态假定:

$$R_{12} + R_{13} = R_{21} + R_{31}$$

$$R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32}$$

$$R_{31} + R_{32} = R_{13} + R_{23}$$

三元共聚物组成比为:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] = & [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ & [M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ & [M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\} \end{aligned}$$

Valvassori-Sartori的稳态假定:

$$R_{12} = R_{21} \quad R_{23} = R_{32} \quad R_{13} = R_{31}$$

三元共聚物组成比为:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [M_1] \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &\quad [M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &\quad [M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\} \end{aligned}$$

若三种单体的两两竞聚率已知, 可估算其三元共聚物组成

4.6 竞聚率 (Reactivity Ratios)

1) 竞聚率的测定

曲线拟合法 (Method of Direct Curve Fitting)

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 。

以前认为该法很繁琐, 但有了计算机后, 却成为较简便而准确的方法。

直线交叉法

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

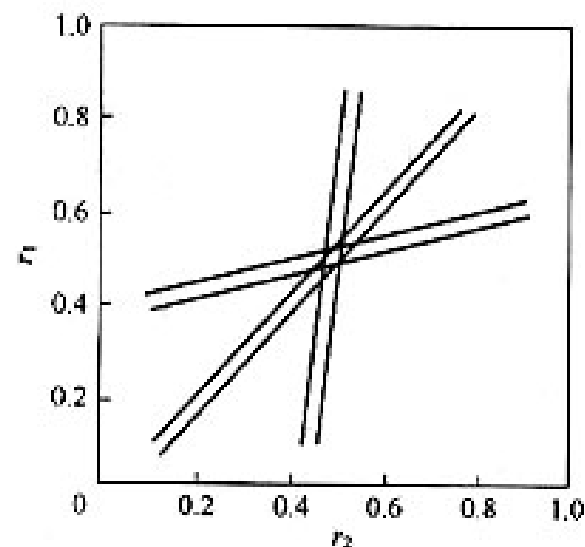
$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\}$$

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座标
即为 r_1 、 r_2 。

交叉区域大小与实验准确度
有关。



直线交点法求 r_1 、 r_2 值

截距斜率法

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

将组成方程变成 r_1 、 r_2 截距、斜率的形式

$$\left(\frac{\rho - 1}{R} \right) = r_1 - r_2 \frac{\rho}{R^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} R = \frac{[M_1]}{[M_2]} & \text{单体配比} \\ \rho = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} & \text{共聚物组成} \end{array} \right.$$

在不同 R 下共聚，测定 ρ ，

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

前三法只适用于低转化率，高转化率下需采用积分法。

积分法

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

将4-10组成方程积分，重排：

隐式函数，试差
法求取

$$r_2 = \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{P} \log \frac{\left(1 - P \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(1 - P \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}\right)}}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \log \frac{\left(1 - P \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(1 - P \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}\right)}}$$

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

积分法实验简单，但估算繁琐。

4.7 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。

单体活性和自由基活性的判断：

- ❖ 单体活性：不同单体对相同自由基的反应性；
- ❖ 自由基活性：不同自由基与相同单体的反应性。

1) 单体活性

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。

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

$1/r$ 称为单体相对活性, $1/r$ 越大, 单体的相对活性越大

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

X: C_6H_5- , $\text{CH}_2=\text{CH}-$

$>-\text{CN}$

$>-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$

$>-\text{Cl}$

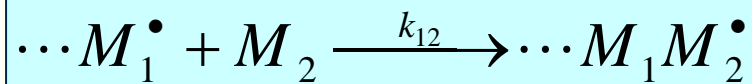
$>-\text{R}$

$>-\text{OR}$, H

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，即哪个自由基先和该单体反应。

综合分析得出：

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

3) 取代基对单体及自由基活性的影响

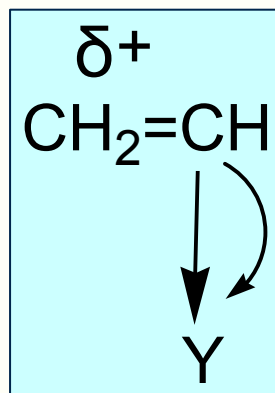
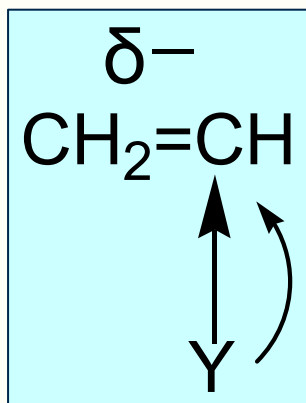
❖ 共轭效应 (Resonance Effect)

- 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，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 (Steric Hindrance 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。

4.8 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。

1) Q-e 方程

Alfrey-Price的Q-e方程

共聚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_i 、 Q_i : 自由基 M_i^\bullet 和单体 M_i 活性的轭效应量度

e_1 、 e_2 : 分别为单体1及其自由基、单体2及其自由基活性活性的极性度量。

假定: 单体及其自由基的极性 e 值相同

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$



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

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

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

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

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

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

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

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。

2) Q-e方程的作用

- ❖ 预测单体的竞聚率与计算单体的Q-e值;
- ❖ 比较单体活性: Q值大, 单体活性大;
- ❖ 比较单体极性: $e < 0$: 供电子基团; $e > 0$: 吸电子基团;
- ❖ 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。

4.8 共聚速率 (Rate of Copolymerization)

1) 化学控制终止

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{1/2}}{\{r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2\}^{1/2}}$$

$$\delta_1 = \left(\frac{2k_{t11}}{k_{11}^2} \right)^{1/2} \quad \delta_2 = \left(\frac{2k_{t22}}{k_{22}^2} \right)^{1/2} \quad \phi = \frac{k_{t12}}{2(k_{t11}k_{t22})^{1/2}}$$

2) 扩散控制终止

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^2}{k_{t(12)}^{1/2} \left\{ \frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right\}}$$

Thanks !