

GHC

高分子化学丛书

共聚合原理

应圣康 余丰年 编



化学工业出版社

063
25

高 分 子 化 学 丛 书

共 聚 合 原 理

应圣康 余丰年 编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

共聚合反应是高分子合成材料工业中应用得最广泛的一个方法；生成的共聚物的机械、物理性能又是由它的组成、微观结构（组成分布和链段分布）、分子量大小和其分布以及它所处的聚集态等因素所决定。本书是一本论述共聚合反应与影响共聚物性能诸因素的理论专著，首先从动力学解析（第一章）和概率论处理（第三章）出发对共聚速度、共聚物组成（微分的和积分的）、链段和序列分布的表达形式作了详尽的介绍，并以实例来说明理论的应用；然后用近代化学理论深入细致地探讨各类反应活性种的反应能力（第五章）和从热力学角度（第六章）讨论了共聚反应和解释共聚反应活性；最后（第七章）介绍了共聚反应分子量分布和序列分布的非稳态处理。书中第二、四两章介绍了鉴定共聚物组成和结构的各种方法（特别是近代物理方法）并用一些实例来阐明这些方法的应用，在第二章开头还介绍了一种最精确的求测竞聚率的方法。

本书取材新颖、内容丰富，其中不少近代理论和崭新概念在国内出版的期刊中尚属首次引入。

本书供高等院校有关专业的教师、研究生和高年级学生阅读，也可供从事高分子聚合理论和应用研究的中级以上科技人员参考。

高分子化学丛书

共聚合原理

应圣康、余丰年 编

责任编辑：刘师学

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{2}$ 印张 $17 \frac{1}{4}$ 字数469千字 印数1—6,510

1984年4月北京第1版 1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3525 定价2.10元

出版说明

近年来，高分子科学与工艺发展很快，从事高分子合成的广大科技人员和有关高等院校师生，都迫切需要在普及的基础上进一步得到提高。为此，我们特组织有关院校、科研单位和工厂的专家、学者编写了《高分子化学丛书》，分为自由基聚合，离子型聚合，定向聚合，共聚合原理，嵌段、交替、接枝共聚合，开环聚合，本体聚合，悬浮聚合，乳液聚合，缩合聚合等册陆续出版。

本套丛书是在普及基础上侧重提高的读物。内容上力求理论联系实际，深入浅出；取材上，尽可能反映近年来国外科技成就，同时也尽量吸收国内已取得的成果。

本套丛书可作为高等学校有关专业的教学参考书，也可作为研究生的教材以及供从事高分子合成的科技人员参考。

化学工业出版社

前 言

共聚合反应是高分子合成工业中用得最为广泛的一种方法。近二十余年来,除了无规共聚外,还出现了接枝共聚、嵌段共聚和交替共聚等新的合成方法,这些方法为新型材料的开发开辟了广阔的途径。共聚合原理是指导上述各种共聚合反应实施的共同理论基础。

共聚合过程,如按反应历程分类,大致可分为自由基、阳离子、阴离子、配位络合、电荷转移等类型。共聚物的物理和机械性能主要是由它的组成、微观结构(即单体链节在共聚物分子链中的组成分布、排列顺序和链段分布)、分子量大小及分布和它所处的聚集态等因素来决定,而这些因素归根结底直接地或间接地取决于不同历程的共聚合基元反应,或者说取决于共聚合反应动力学。共聚合反应动力学的核心问题是研究参加共聚合反应的单体和不同活性种链端(自由基、阳离子、阴离子、配位络合活性种等等)的反应能力。从这个意义上来说,共聚合理论远远超出高分子学科的范畴,它的进展必将促使化学学科的完善和发展。

国外有关共聚合理论的专著有:T. Alfrey等1952年撰写的“共聚合”(书中总结了四十年代发展的有关自由基共聚合理论);G. Ham1964年主编的“共聚合”(书中比较系统地介绍了概率论在共聚物链段分布研究中的应用,随后分章讨论各类共聚物的合成和性能);日本高分子学会山田瑛主编的“共重合”第1卷(反应解析,1975)和第2卷(反应规制,1976),后者是当前最系统的和最完整的有关共聚合理论的专著。

国内迄今为止尚未见到有关共聚合反应的专著出版。现有的高分子化学教科书中涉及共聚合理论的篇幅很少,且内容有些过时,远远不能满足国内从事高分子合成的教学工作者、研究生及高级大学生和科技人员的需要,也与我国现有的已具有相当规模的高

分子材料工业基础不相适应。有鉴于此,1978年2月在上海召开的化工教材会议上确定了编写教学参考书“无规共聚合”的计划。1979年“合成橡胶工业”编委会在长沙召开第二次工作会议,会上不少工厂和研究院代表提出:从适应工业技术和弹性体高分子合成科学的发展需要出发,特别是从适应广大专业科技人员和高等院校师生的提高需要出发,决定组织力量开设较为系统的共聚合讲座。其中“共聚合原理”讲座已从1981年起陆续在《合成橡胶工业》刊物上连载。本书是在“共聚合原理”讲座内容基础上,加以修改、扩充而撰写成的。全书共分七章,其中第一章共聚合反应的动力学分析和第三章共聚合反应的概率论处理两章是全书的基础,其他各章则有相对的独立性。

本书主要参照日本高分子学会山田 瑛主编的“共重合”等著作(第六章共聚热力学参照H. Sawada:“聚合热力学”,1976),同时还广泛参考了其它论著,并尽可能纳入国内的有关科研成果(如第七章)。关于参考文献的处理,凡是取材于上述诸版本的,引用时原则上就不再注明文献出处。某些单体与聚合体的中英文名称对照和略写符号以及共聚物的简略表示法请参阅书末附录1。

本书编写分工:

第一、三、四章 华东化工学院 胡春圃、应圣康

第二章

第一节 华东化工学院 胡春圃、应圣康

第二节 吉林大学 张鸿安、曹俊奎、沈家骥

第三节 大连工学院 余丰年、王用威

第五章 北京化工学院 焦书科

第六章 大连工学院 余丰年

第七章 吉林大学 沈家骥

考虑到各章、节的相对独立和完整性,所以个别地方有一些重复,请读者谅解。此外,限于编者的学术水平和编纂经验,本书的缺点和错误一定不少,深望得到广大读者的批评和指正。

应圣康、余丰年 1982.2

目 录

1. 共聚合反应的动力学分析	1
1.1. 共聚合过程中的基元反应	1
1.2. 共聚物组成方程式 (Mayo-Lewis式)	7
1.2.1. Mayo-Lewis式	7
1.2.2. 单体反应活性比 (竞聚率) 与共聚物组成曲线	9
1.2.3. 共聚物组成随共聚转化率而变化, 以及组成分布	11
1.2.4. Q-e规则	21
1.3. 二元共聚物组成的其他表达式	23
1.3.1. Mayo-Lewis式的局限性	23
1.3.2. 含前末端基效应时的组成式	24
1.3.3. 伴有解聚反应时的组成式	28
1.3.4. 含多个活性种时的组成式	40
1.4. 共聚合总速度表达式 (Walling式) 的适用性及有关 参数 Φ 的讨论	48
1.4.1. 扩散速度控制理论	49
1.4.2. 热自由基理论	56
1.5. 多元共聚物的组成式	64
2. 共聚物的鉴定与竞聚率的测定	72
2.1. 共聚物的组成分析	72
2.1.1. 试样的分离与精制	73
2.1.2. 试样的组成分级	73
(a) 薄层色谱 (TLC)	74
(b) 柱状吸附色谱	77
(c) 沉淀分级法	78
(d) 凝胶渗透色谱 (GPC)	79
2.1.3. 平均分子量与分子量分布	80
2.1.4. 组成与链段分布的确定	84
(a) 红外吸收光谱	86

(b) NMR谱图	87
(c) 元素分析	89
2.1.5. 通过热分析进行鉴定	89
(a) 差示扫描量热法 (DSC)	89
(b) 热重量分析与热裂解气相色谱	96
2.1.6. 通过固体组织与力学性能进行鉴定	96
(a) 电子显微镜	96
(b) 共聚体的组织	99
(c) 力学性能	102
2.1.7. ABS树脂与耐冲击PSt的鉴定	106
(a) 实验方法	107
(b) 分析结果	110
2.1.8. 组成分析概述和出现误差的原因	116
(a) 组成分析概述	116
(b) 分析误差形成的原因	117
2.1.9. 组成分析法及其界限	118
(a) 有机元素分析	118
(b) 红外光谱分析	119
(c) NMR谱图分析	122
(d) 气相色谱分析	124
2.2. 共聚物的组成分布与分子量分布	126
2.2.1. 分级	126
(a) 分级理论	126
(b) 简单分级	128
(c) 交叉分级法(cross fractionation)	130
2.2.2. 薄层色谱 (TLC) 法	133
2.2.3. 超离心密度梯度法	136
(a) 理论处理	138
(b) 实验	140
2.2.4. 凝胶渗透色谱 (GPC) 法	141
2.2.5. 测定组成分布的其它方法	147
2.2.6. 共聚物分子量分布测定方法的关键问题	148
2.3. 普通二元共聚合竞聚率的测算和精度	149

2.3.1. 初期的曲线拟合法求竞聚率	149
2.3.2. 初期的直线交叉法求竞聚率	152
2.3.3. 改进的直线交叉法——JJ法	156
2.3.4. 线性化法	163
2.3.5. 改进的曲线拟合法——TM法	167
2.3.6. 模型检验	179
2.3.7. 加权的非线性最小二乘方法	181
3. 共聚反应的统计处理	187
3.1. 统计稳态	187
3.2. 从统计稳态导致的基本关系式	191
3.3. 链段分布与共聚历程	195
3.3.1. 共聚反应历程的确定	195
3.3.2. 末端基效应模式	199
3.3.3. 前末端基效应模式	206
3.3.4. 伴有解聚反应时的共聚	210
3.4. 含有非对称碳原子的乙烯类均聚物的链段分布	212
3.4.1. 基本关系式	212
3.4.2. 柏努利 (Bernoulli) 模型	214
(a) 链段分布函数	214
(b) 立体构型与动力学的关联	218
(c) 大分子链构型规整度与聚合温度的关系	218
3.4.3. 1次马尔柯夫 (Markov) 链	219
(a) 链段分布函数	219
(b) 立体结构与聚合温度的关系	222
3.5. 共聚物的交替性、无规性、嵌段性以及不均一性	224
3.5.1. 交替性与嵌段性	225
3.5.2. 无规性与不均一性 (Heterogeneity)	233
3.6. 多元共聚物的组成式	240
3.7. 多元共聚物的简易组成式	243
3.7.1. 从概率论推导简易组成式	243
3.7.2. 由Q—e规则推导简易组成式	244
4. 共聚物微观结构的鉴定	249
4.1. 用于微观结构研究的一般方法 [以P(E-co-P)]	

为例进行解析)	250
4.2. 研究微观结构的各种方法	262
4.2.1. ^1H -NMR (PMR)	262
4.2.2. ^{13}C -NMR	275
4.2.3. 红外吸收光谱	380
4.2.4. 热裂解气相色谱 (PGC)	286
4.2.5. 化学方法	294
(a) 沿聚合物主链的环化反应	294
(b) 主链的断裂反应	295
(c) 侧链水解及其它反应	298
4.3. 分析微观结构时必须注意的若干问题	301
4.3.1. 分析值的可靠性	301
4.3.2. 微量检测的界限	302
4.3.3. 微观结构与组成分布的关系	303
5. 共聚合反应活性	305
5.1. 单体结构和相对活性	305
5.1.1. 单体和活性种的 (相对) 反应活性	305
5.1.2. 自由基共聚中取代基对单体相对活性的影响	307
(a) α 取代基的影响	307
(b) α , β 甲基取代对单体相对活性的影响	310
(c) 苯核上的取代基对苯乙烯相对活性的影响	317
5.1.3. 离子型共聚中取代基对单体相对活性的影响	318
(a) 阳离子共聚中 α 、 β 甲基取代对单体相对活性的影响	318
(b) 阴离子共聚中 α 、 β 甲基取代对单体相对活性的影响	318
(c) 离子型共聚中 α 、 β 二取代顺、反异构体的相对活性	320
(d) 离子型共聚中苯核上的取代基对苯乙烯相对活性的影响	321
5.1.4. 溶剂对单体相对活性的影响	323
(a) 自由基共聚中, 溶剂对单体相对活性的影响	323
(b) 离子型共聚中溶剂对单体相对活性的影响	328
5.2. 单体相对活性的定量处理	330
5.2.1. 相对活性的 Arrhenius 表示式	330
5.2.2. 相对活性与 $Q-e$ 的关联式	332

(a) $Q-e$ 关系的具体应用	333
(b) Q 、 e 值与单体相对活性的关系	334
(c) Q 、 e 关系的修正	334
5.2.3. 相对活性与Hammett方程关联式	337
5.2.4. 相对活性与空间位阻因子的关联	339
5.2.5. 各种关联式与Arrhenius公式的对应关系	344
5.3. 共聚合反应活性的分子论解释	344
5.3.1. 从分子论解释自由基共聚合反应活性	345
(a) 从共振能论解释自由基共聚合活性	345
(b) 从 π 分子轨道论解释自由基共聚合活性	353
(c) 从定域能论解释自由基共聚合活性	358
(d) 从 π 共轭能论解释自由基共聚合活性	360
5.3.2. 从分子论解释离子共聚合反应活性	361
(a) 离子型聚合中溶剂、离子对、增长链端浓度 对增长速度的影响	362
(b) 解释离子共聚的经验规则	367
(c) 从定域能和共轭能论解释离子共聚合活性	369
(d) 从单体的配位理论和化学键论解释离子共聚合活性	371
5.4. 电荷转移络合物的交替共聚反应活性	376
5.4.1. 电荷转移络合物的形成和性质	376
5.4.2. 交替共聚机理的分歧	380
5.4.3. 络合物机理的证据	382
(a) 交替共聚单体对之间的相互作用 (电荷转移 络合物的形成)	382
(b) 含交替共聚单体对的三元共聚的动力学方程及其处理	382
(c) 稀释效应	390
(d) 交替共聚物的微观结构	392
(e) 其他证据	393
5.4.4. 电荷转移络合物的聚合活性	394
5.4.5. 含有路易斯酸配位的极性单体的交替共聚	398
6. 共聚合热力学	407
6.1. 聚合物的热力学稳定性	407
6.1.1. 判断聚合可能性的准则	407

6.1.2. 上限温度的概念	408
6.1.3. 均聚熵和均聚热	412
(a) 均聚熵	413
(b) 均聚热	414
6.1.4. 共聚热和共聚熵	420
(a) 共聚热	420
(b) 共聚熵	427
6.1.5. 平衡链段分布	429
(a) 平衡无规参数值 ψ_F	429
(b) 平衡时的链段长度分布	431
(c) 数均链段长度	432
6.1.6. 共聚物的上限温度	434
6.1.7. 共聚物的平衡单体浓度	439
(a) 计算平衡单体浓度的基本关系	439
(b) 平衡相图	442
6.2. 有逆过程的共聚物组成方程	444
6.2.1. 二元模型的普遍方程式	445
6.2.2. 考虑各种特殊情况的共聚组成方程式	446
6.2.3. 共聚组成方程式的选用	451
6.3. 用热力学数据来判断反应活性	453
6.3.1. 自由基聚合	454
6.3.2. 离子共聚合	455
6.3.3. 聚合的温度效应	458
7. 共聚物的分子量和链段分布的非稳态处理	461
7.1. 加聚反应的非稳态理论	461
7.1.1. 加聚反应机理及分类	461
7.1.2. 加聚反应的图形分析	463
7.1.3. 非统计稳态理论	471
7.2. 非稳态共聚物的链段分布	476
7.2.1. 链段分布函数	476
7.2.2. 定向聚合物的序列分布	479
(a) 柏努利 (Bernoulli) 过程	480
(b) 一级Markov过程	487

7.3. 共聚物的链段分布与分子量分布	490
7.3.1. 链段与分子量分布	490
7.3.2. 非稳态动力学方程的数值解	497
(a) 共聚基元反应和速度方程	497
(b) 聚合度分布与组成分布	501
附录	508
1. 某些单体、聚合体、共聚物及交替共聚物的中英文名称对照和略写符号	508
2. 公式 (3-116) 的推导过程	509
3. 5 个重要的乙烯基单体 (AN、MMA、St、VAc、VC) 与其它单体进行自由基共聚时的竞聚率	515
4. $Q-e$ 值	527

1. 共聚合反应的动力学分析

由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应，称为共聚合反应，通过共聚合反应而生成的含有两种或两种以上不同单体链节的聚合物，称为共聚物或共聚体。目前有很多高分子材料是通过共聚合反应合成的，例如，丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙三元橡胶等已在工业上大规模生产。通过共聚合反应同时也扩大了合成高分子材料的途径，例如可以合成具有特定性能的嵌段共聚物和接枝共聚物，因此研究共聚合反应对高分子合成材料工业有很重要的意义。

本章从动力学角度分析共聚合反应过程中的基元反应，由此推导出在多种情况下共聚物组成的表达式。共聚物的组成是决定共聚物性能的主要因素。下面分别对各种情况进行讨论。

1.1. 共聚合过程中的基元反应

在乙烯基单体的均聚反应过程中，一般含有链引发、链增长、链终止以及链转移等一系列基元反应。在共聚合反应过程中，同样也存在上述一系列基元反应；但由于有多种不同种类的单体参加聚合反应，因而使基元反应更为复杂。一般，由两种不同种类单体参加的聚合反应称为二元共聚合；由 n 种不同单体参加的聚合反应称为 n 元共聚合（或统称多元共聚合）。对 n 元共聚合而言，基元反应必须考虑到含 n 种单体与至少 n 种不同增长链参加的竞争反应，这就使基元反应的数目大幅度增加。

若考虑含有两种单体 M_1 和 M_2 的自由基型二元共聚合过程，则一般存在下列基元反应：

反 应

速 度

链引发



(1-1)



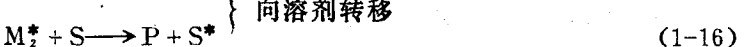
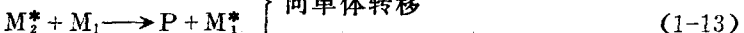
链增长



链终止



链转移



向单体转移

向溶剂转移

再引发

在上述反应中： I_2 及 I^* 分别表示引发剂和引发剂自由基； M_1^* 和 M_2^* 分别表示末端链节为 M_1 和 M_2 而聚合度为1以上的增长链自由基，并假定其反应活性仅与末端单体链节的种类有关，而与聚合度和末端链节以外的单体链节无关； P 表示生成的不带活性的共聚物； S 一般表示溶剂或其他杂质。

从上述一系列基元反应可见，在自由基型二元共聚合过程中，链引发阶段有2个反应相互竞争〔反应(1-2)与(1-3)〕。在链增长阶段有4个反应相互竞争〔反应(1-4)~(1-7)〕，其中反应(1-5)和(1-6)又称交叉增长反应，是形成共聚物的必要反应，也是共

聚合反应中最重要的基元反应。在链终止阶段，可由增长链 M_1^* 与 M_2^* 分别按双分子反应历程进行偶合终止或歧化终止，前者形成一个不带活性的共聚物，而后者则可形成两个不带活性的共聚体；在这一阶段，一般存在 3 个竞争反应〔反应 (1-8)~(1-10)〕。若再按偶合与歧化终止加以区分，则存在 6 个竞争反应。在链转移阶段，反应 (1-11)~(1-14) 是向单体转移，有 4 个反应相互竞争；而向溶剂转移及转移后的再引发反应，分别各有 2 个竞争反应。

一般的 n 元共聚合过程因为有 n 种单体参加上述的基元反应，所以引发反应有 n 个；增长反应有 n^2 个；终止反应有 $n(n+1)/2$ 个；向单体的链转移反应有 n^2 个，而向溶剂转移及再引发反应，分别存在 n 个竞争反应。因此，总的基元反应的数目就急剧增加。

另外，在某些特殊情况下，如果增长链自由基的活性不仅取决于末端单体链节的类型，而且还与末端单体链节的前一个单体链节的类型有关时，则在二元共聚合过程的基元反应中，必须考虑 $M_1M_1^*$ 、 $M_1M_2^*$ 、 $M_2M_1^*$ 和 $M_2M_2^*$ 这 4 种增长链自由基分别与单体 M_1 和 M_2 所进行的链增长反应（有 8 个竞争反应）。对于含有解聚反应的二元共聚合过程，则还必须考虑在链增长过程中同时存在增长与解聚的平衡反应。例如：



这就使基元反应更显得复杂。

通过上面的分析可以明白，即使对于自由基型二元共聚合过程来说，基元反应也是颇为复杂的。

若以仅含反应 (1-1)~(1-10) 的最典型的自由基型二元共聚合反应来考虑，并假定该反应过程中链增长反应速度与其他基元反应速度相比要快得多（即形成的高分子链非常长），则在体系符合稳态条件（即体系中增长链总浓度为常数，也就是链引发总速度与链终止总速度相等；在链增长过程中，各增长链的生成速度与消失速度在某一瞬间常是相等的）的情况下，可求得瞬间（或初期）共聚合总速度。

通过上述反应 (1-1)~(1-10) 的动力学方程式，可求得引

发总速度 (R_i)、增长总速度 (R_p) 和终止总速度 (R_t) 如下:

$$R_i = R_{i1} + R_{i2} \quad (1-19)$$

$$R_p = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (1-20)$$

$$R_t = k_{t11}[M_1^*]^2 + k_{t12}[M_1^*][M_2^*] + k_{t22}[M_2^*]^2 \quad (1-21)$$

由于 $R_p \gg R_i$, R_t , R_{tr} (链转移反应速度), 所以共聚合总速度可近似地用链增长反应速度表示; 另外, 由于链增长反应过程中各增长链的生成与消失速度相等, 即:

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

所以可求得增长链 M_1^* 与 M_2^* 的相对稳态浓度:

$$[M_1^*]/[M_2^*] = k_{21}[M_1]/k_{12}[M_2] \quad (1-22)$$

从式 (1-20) 与 (1-22) 可得共聚合总速度为:

$$\begin{aligned} -d([M_1] + [M_2])/dt &= R_p = k_{12} \frac{[M_1^*]}{[M_1]} \left(\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]^2 \right) \\ &= k_{21} \frac{[M_2^*]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]^2 \right) \end{aligned}$$

$$\text{令: } \gamma_1 = k_{11}/k_{12}, \gamma_2 = k_{22}/k_{21} \quad (1-23)$$

式 (1-23) 中的 γ_1 与 γ_2 称为竞聚率, 表示两种单体相对活性的比值 (monomer reactivity ratio, 略写为: mrr)。竞聚率 γ 是共聚合反应中的重要参数, 根据它可以定量地求解共聚物的组成与链段分布, 根据它还可以比较一系列单体与某一增长链自由基的聚合反应活性, 从而了解到单体结构与其反应活性间的关系。

以式 (1-23) 代入上述共聚合总速度表达式, 得到:

$$\begin{aligned} \frac{-d([M_1] + [M_2])}{dt} &= k_{12} \frac{[M_1^*]}{[M_1]} (\gamma_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] \\ &\quad + \gamma_2 [M_2]^2) \\ &= k_{21} \frac{[M_2^*]}{[M_2]} (\gamma_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] \\ &\quad + \gamma_2 [M_2]^2) \end{aligned}$$