

## 交替共聚中的自由单体-络合理论\*

单国荣 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

**提要** 自由基交替共聚理论是共聚合研究中的重要理论问题。本文从交替共聚各种理论中整理出自由单体-络合理论, 并从机理、共聚组成和动力学等几方面进行分析和综述, 认为该理论能比较全面、真实地反映交替共聚的机理。

**关键词** 交替共聚, 自由单体, 络合

在共聚合研究中, 可以用末端基、次邻位以及多元组等理论来很好地解释共聚组成等, 但对于交替共聚, 需要从交替共聚合原理上去分析。交替共聚物的某些性能表现出 AB 链节自身的一些特性, 与无规、嵌段共聚物的物性不同, 如何去解释这些现象, 也需要从交替共聚合原理上去分析。

涉及交替共聚合理论方面的专著不多<sup>[1,2]</sup>, 成书也比较早。随着研究的深入, 近一二十年来交替共聚方面的理论发展较快, 且发现自由单体理论和络合理论虽然在链增长基本观点上并不一致, 但其发展日趋统一, 特别是两种单体既能交替共聚又能自聚的共聚体系的出现, 使得这两种理论结合, 成为自由单体-络合理论。

在末端基理论提出不久, Bartlett 和 Nozaki 就认为, 可用末端基理论进行改进, 来解释交替共聚的情况<sup>[3]</sup>。他们发现在许多交替共聚体系中, 当两种单体进行混合后会显色, 这是由于在体系中形成供电-吸电络合物之故, 认为形成的交替共聚物是由这些络合物参与下的共聚反应, 这个观点称为络合物机理。

但是, 随后就有许多学者<sup>[4~6]</sup>对这一观点提出异议, 在许多具有高交替度的共聚物体系中, 举了两种单体不会形成供电-吸电络合物的例子, 且对共聚体系进行稀释对动力学也无影响。他们认为之所以得到交替共聚物, 是由于

两种不同极性的单体进行交替增长的速度大于均聚增长速度, 交替增长速度快的根源在于增长阶段自由基与单体之间存在静电相互作用, 这个观点称为自由单体机理。

Jones 和 Tirrell<sup>[7]</sup>运用丁基自由基对苯乙烯(St)/N-苯基马来酰亚胺(PMI)体系进行模型共聚合研究, 发现该体系没有供电-吸电络合物参与。他们认为<sup>[8,9]</sup>主要反应是自由基向 PMI 的简单加成, 并用“汞迹法”进行了验证。

Asakura<sup>[10,11]</sup>对 St/N-取代马来酰亚胺(RMI)或马来酸酐(MAn)/异丁基乙烯基醚体系在光学活性介质中反应, 有些体系得到的聚合物有光学活性, 而有些没有。络合机理同样也能解释为什么交替共聚反应速度高于均聚反应速度, 电子转移络合物形成一个大  $\pi$  电子系统, 这使得络合物与自由基反应活性增大, 导致交替共聚反应速度加快。同样, 许多学者<sup>[12~14]</sup>也从立体选择性角度支持了络合观



**单国荣** 1968 年出生于浙江嘉兴。1990 年毕业于浙江大学化工系高分子化工专业。1993 年于清华大学获工学硕士学位, 同年进入浙江大学高分子科学与工程研究所攻读博士学位。主要从事聚合反应工程、高分子液晶、高分子材料合成和表征、共聚理论及共聚序列等研究工作。已发表有关上述领域的研究论文十余篇。

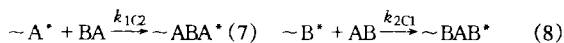
\* 国家自然科学基金、浙江省自然科学基金资助。

点,并用前线轨道理论进行描述。

到60年代中期,第三单体技术<sup>[15~19]</sup>(即在二元共聚体系中加入供电或吸电的第三单体)的出现,使得自由单体机理和络合物机理争论得更加激烈。这场争论延续到现在还没有结果,但正由于这场争论,却使自由单体-络合理论更趋完善。

## 1 机理

1971年,Seiner等对此理论进行数学分析<sup>[20]</sup>,形成自由单体-络合参与理论。首先认为A和B单体之间形成1:1的络合物,该络合物以一个单元的形式参与反应,这一点为一些学者所证实<sup>[15]</sup>;其次,为了得到通用的模型,认为活性种对两种单体和络合物的两边都可增长;最后,认为络合物一旦受到进攻,两个单体同时进入到聚合物主链中。其基元反应如下:



式中 AB——A、B单体形成的络合物,自由基向络合物中的A单体进攻;

BA——A、B单体形成的络合物,自由基向络合物中的B单体进攻;

C——A、B单体形成的络合物统称;

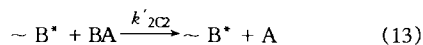
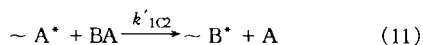
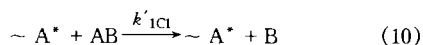
A<sup>\*</sup>、B<sup>\*</sup>——A、B单体自由基;

k——反应速率常数。

下角标

1—A单体;2—B单体;C—A、B形成的络合物。

1978年,Karad等认为<sup>[21]</sup>活性种与络合物反应时,还应该存在下列反应:



他们指出,虽然很难从共聚物和共聚组成上区分有、无络合解离,而且在一般情况下也很少发生络合解离,但是有、无络合解离对分子链中的单元序列却存在很大差别。从机理上来分析,对于那些络合作用较弱或者络合物与自由基作用力相当强的体系,在链增长过程中就有可能出现络合解离现象。

Hill等人参照Seiner等人的假定和处理方法,提出由8个增长反应(由式2~5和式10~13组成)机理,形成自由单体-络合解离理论<sup>[22]</sup>。

有关自由单体-络合理论归结起来主要有以上两大类,每一类中都有各种各样的简化处理方法。

## 2 共聚组成

理想交替共聚物的组成应该是1:1,用自由单体-络合理论却能描述具有交替倾向的共聚物组成。

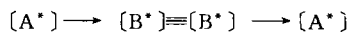
Seiner等<sup>[20]</sup>提出自由单体-络合参与理论后,根据机理示意式,运用条件概率得:

$$p_{12} = \frac{k_{12}[B] + (k_{1C1} + k_{1C2})[C] + k_{2C1}[C][B^*]/[A^*]}{k_{11}[A] + k_{12}[B] + (2k_{1C1} + k_{1C2})[C] + k_{2C1}[C][B^*]/[A^*]}$$

$$p_{21} = \frac{k_{21}[A] + (k_{2C2} + k_{2C1})[C] + k_{1C2}[C][B^*]/[A^*]}{k_{22}[B] + k_{21}[A] + (2k_{2C2} + k_{2C1})[C] + k_{1C2}[C][B^*]/[A^*]}$$

式中  $p$ ——条件概率;  $[ ]$ ——摩尔浓度。

引入稳态假定,



$$k_{12}[A^*][B] + k_{1C1}[A^*][C] = k_{21}[B^*][A] + k_{2C2}[B^*][C]$$

$$[A^*]/[B^*] = (k_{21}[A] + k_{2C2}[C]) / (k_{12}[B] + k_{1C1}[C])$$

定义:  $r_{12} = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_{1C1} = k_{11}/k_{1C1}$ ;  $r_{1C2} = k_{11}/k_{1C2}$ ;

$$r_{21} = k_{22}/k_{21}$$
;  $r_{2C1} = k_{22}/k_{2C1}$ ;  $r_{2C2} = k_{22}/k_{2C2}$ 。

将各式代入  $p_{12}$  和  $p_{21}$ , 并再代入  $y = p_{21}/p_{12}$  式中得:

$$y = \frac{1 + [r_{21}/r_{2C2} + r_{21}/r_{2C1}][C]/[A] + r_{12}[C]/r_{1C2}[B] \cdot \{1 + r_{21}[C]/r_{2C2}[A]\} / \{1 + r_{12}[C]/r_{1C1}[B]\}}{1 + r_{21}[B]/[A] + [2r_{21}/r_{2C2} + r_{21}/r_{2C1}][C]/[A] + r_{12}[C]/r_{1C2}[B] \cdot \{1 + r_{21}[C]/r_{2C2}[A]\} / \{1 + r_{12}[C]/r_{1C1}[B]\}} \\ = \frac{1 + [r_{12}/r_{1C1} + r_{12}/r_{1C2}][C]/[B] + r_{21}[C]/r_{2C1}[A] \cdot \{1 + r_{12}[C]/r_{1C1}[B]\} / \{1 + r_{21}[C]/r_{2C2}[A]\}}{1 + r_{12}[A]/[B] + [2r_{12}/r_{1C1} + r_{12}/r_{1C2}][C]/[B] + r_{21}[C]/r_{2C1}[A] \cdot \{1 + r_{12}[C]/r_{1C1}[B]\} / \{1 + r_{21}[C]/r_{2C2}[A]\}}$$

其中[C]计算如下:

$$K = \frac{[C]}{([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])}$$

式中  $K$ ——络合平衡常数,可用光谱或核磁共振等方法<sup>[16,23]</sup>得到;

$[A]_0$ 、 $[B]_0$ ——A、B单体的初始浓度;

$y$ ——共聚物中A和B结构单元瞬时摩尔比。

Deb 和 Meyerhoff<sup>[24]</sup>认为在增长反应中不存在式(6)和式(9),利用 Kelen - Tudos<sup>[25]</sup>处理方法得到:

$$y = \frac{r_{12}[A]/[B] + 1 + [C] \cdot f([A], [B])}{r_{21}[B]/[A] + 1 + [C] \cdot f([A], [B])}$$

$$f([A], [B]) = (k_{1C2}[A]/k_{12} + k_{2C1}[B]/k_{21})/[A]/[B]$$

重整后与 Kelen - Tudos 式仅相差  $[1 + [C] \cdot f([A], [B])]$  项。

Arnaud 等<sup>[13]</sup>也认为在增长反应中不存在式(6)和式(9),他们定义:

$$\beta_1 = k_{1C}/k_{12}; \beta_2 = k_{2C}/k_{21}$$

最后得到络合物结构后连接A或B的几率为:

$$p_{C1} = \beta_1 K[A]/(\beta_1 K[A] + 1)$$

$$p_{C2} = \beta_2 K[B]/(\beta_2 K[B] + 1)$$

Karad 和 Schneider<sup>[21]</sup>推导了A不能自聚时的络合解离共聚组成式:

$$y = 1 + \frac{1/r_{1C1} + [A]/[AB]}{1/r'_{1C2} + [B]/[AB]/r_{12}}$$

式中  $r'$ ——具有络合解离情况下的解离增长竞聚率。

Hill 等人<sup>[22]</sup>对自由单体-络合解离机理的共聚组成也进行了研究,首先定义:

$$r_{12} = k_{11}/k_{12}; q_1 = k'_{1C1}/k_{12}; s_1 = k'_{1C2}/k_{12}$$

$$r_{21} = k_{22}/k_{21}; q_2 = k'_{2C2}/k_{21}; s_2 = k'_{2C1}/k_{21}$$

得到:

$$y = \frac{([A] + s_2[C])(r_{12}[A] + [B] + s_1[C] + q_1[C])}{([B] + s_1[C])(r_{21}[B] + [A] + s_2[C] + q_2[C])}$$

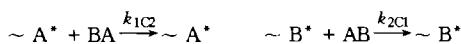
### 3 动力学

1974 年 Shirota 等人<sup>[26]</sup>对络合理论进行了

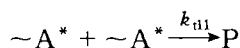
动力学处理。1976 年后又进行一次修正<sup>[27]</sup>,他们认为:



增长



双基终止



单基终止



式中  $P$ ——死聚物;

$k$ ——反应速率参数;

$R^*$ ——初级自由基;

下角标

i—引发;t—终止;d—分解。

得到双基终止时的共聚增长速率如下

$$R_p = E(x)F(x)[A]^2 + E(x)[A]$$

$$E(x) = \frac{2k_{21}k_{12}R_i^{1/2}x}{[k_{d1}k_{21}^2 + 2k_{d12}k_{21}k_{12}x + k_{d22}k_{12}^2x^2]^{1/2}}$$

$$F(x) = K(k_{1C2}/k_{12} + k_{2C1}x/k_{21})$$

其中  $R_i$  为总引发速率; $x = [B]/[A]$ ;

单基终止时的共聚速率为

$$R_p = G(x)F(x)[A]^2 + G(x)[A]$$

$$G(x) = 2k_{12}k_{21}R_i x / (k_{t1}k_{12} + k_{t2}k_{12}x)$$

其余同上。

Mohamed 等<sup>[28]</sup>应用此公式计算的  $R_p$  值与实测值十分接近。Fles、Janoic 和 Ranogajec<sup>[29,30]</sup>也得到同样的结果。

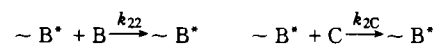
1979 年, Kucher 等人推导了一个具有 8 个增长反应的通用速率式<sup>[31]</sup>,但他们假定链终止是受扩散控制,并用一个终止速率常数  $k_{t1}$  来表达。最终  $R_p$  的表达式为:

$$R_p = \left[ \frac{R_i}{k_{11}} \right]^{1/2} \left\{ r_{12}[A]^2 + 2[A][B] + r_{21}[B]^2 + \frac{r_{12}r_{21}[AB]^2}{r_{1C2}r_{2C2}} + \frac{2r_{21}[B][AB]}{r_{2C2}} + \frac{r_{21}[B][AB]}{r_{2C1}} + \frac{2r_{12}r_{21}[AB]^2}{r_{1C1}r_{2C2}} + \frac{r_{12}r_{21}[B][AB]}{r_{2C2}} + \frac{r_{12}r_{21}[A][AB]}{r_{2C2}} + \frac{2r_{12}[A][AB]}{r_{1C1}} + \frac{r_{12}r_{21}[AB]^2}{r_{2C1}r_{1C2}} + \frac{r_{12}[A][AB]}{r_{1C2}} \right\} \\ \div \left\{ \frac{r_{12}[A]}{k_{11}} + \frac{r_{21}[B]}{k_{22}} + \frac{r_{21}r_{12}[AB]}{r_{1C1}k_{22}} + \frac{r_{12}r_{21}[AB]}{r_{2C2}k_{11}} \right\}$$

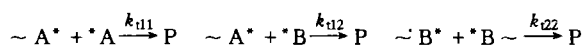
Deb 等人<sup>[32]</sup>对 St/MAN 在二氧六环中的动力学进行研究,动力学基元反应如下:



增长



终止



最终得到:

$$\frac{R_p}{R_i^{0.5}[M]} = \frac{(2 + r_{12} + r_{21})}{H} + \frac{(k_{1C}/k_{12} + k_{2C}/k_{21})(C)/[M]}{H}$$

$$[M] = [A] + [B] + [C]$$

$$H = (r_{12}^2\delta_1^2 + 2\varphi r_{12}r_{21}\delta_1\delta_2 + r_{21}^2\delta_2^2)^{0.5}$$

其中  $r_{12} = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_{21} = k_{22}/k_{21}$ ;  $\delta_1 = (k_{11}/k_{11}^2)^{0.5}$ ;

$$\delta_2 = (k_{22}/k_{22}^2)^{0.5}; \quad \varphi = k_{1C}/(k_{11}k_{22})^{0.5}。$$

以  $R_p/(R_i^{0.5}[M]) \sim [C]/[M]$  作图,得到:

$$k_{1C}/k_{12} + k_{2C}/k_{21} = (2 + r_{12} + r_{21}) \text{ 斜率 / 截距}$$

进而得到许多有价值的共聚参数,其中  $\varphi$  代表交叉终止参数。研究表明,交叉终止在此体系共聚中起重要作用。

## 4 结束语

总之,在自由基交替共聚理论研究中,单纯地从自由单体或络合一方去讨论,可能对某些特殊体系来说是比较合适的,但就总的交替共聚体系而言,往往会出现一些与实验现象不符之处。在交替共聚理论研究发现:需要运用新的技术或仪器来观测、测定和验证一些实验参数或现象;需要运用数学分析的方法(如概率统计、线性或非线性)处理,解决该理论的一些动力学和共聚组成计算上出现的问题。自由单

体-络合理论是当前能描述交替或具有交替倾向体系的重要理论。

## 5 参考文献

- 1 应圣康,余丰年. 共聚原理. 北京:化学工业出版社, 1984
- 2 山田瑛. 共重合. 日本:培风馆, 1975~1976
- 3 Bartlett P D, Nozaki K. J Am Chem Soc, 1946, 68: 1495
- 4 Nozaki K. J Polym Sci, 1946: 1455
- 5 Mayo F R, Walling C. Chem Rev, 1950, 46: 191
- 6 Walling C, Briggs E R, Wolfstirn K B, Mayo F R. J Am Chem Soc, 1948, 70: 1537
- 7 Jones S A, Tirrell D A. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1987, 25: 3177
- 8 Jones S A, Tirrell D A. Polym Prepr, 1986, 27: 379
- 9 Prementine G S, Jones S A, Tirrell D A. Macromolecules, 1989, 22: 770
- 10 Yoshihara M, Asakura J I, Takahashi H, Maeshima T. J Macromol Sci - Chem, 1983, A20(1): 123
- 11 Asakura J I, Yoshihara M, Maeshima T. J Macromol Sci - Chem, 1982, A18(2): 285
- 12 Olson K G, Butler G B. Macromolecules, 1983, 16: 707
- 13 Arnaud R, Caze C, Fossey J. J Macromol Sci - Chem, 1980, A14(8): 1269
- 14 Iwatsuki S, Kubo M, Wakita M, Matsui Y, Kanoh H. Macromolecules, 1991, 24: 5009
- 15 Kobuko T, Iwatsuki S, Yamashita Y. Macromolecules, 1968, 1: 482
- 16 Tsuchida E, Tomono T. Makromol Chem, 1971, 141: 265
- 17 Iwatsuki S, Itoh T, Sato T. Macromolecules, 1986, 19: 1800
- 18 Florjanczyk Z, Krawiec W, Such K. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28: 795
- 19 Kysela G, Staudner E, Slysokva E, Zemmlicka A. Makromol Chem Rapid Commun, 1992, 13: 261
- 20 Seiner J A, Litt M. Macromolecules, 1971, 4(3): 308
- 21 Karad D, Schneider C. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1978, 16: 1137
- 22 Hill D J T, O'Donnell J H, O'Sullivan P W. Macromolecules, 1983, 16: 1295
- 23 Abayasekara D R, Ottenbrite R M. Polym Prepr, 1986, 27: 462
- 24 Deb P C, Meyerhoff G. Makromol Chem Rapid Commun, 1983, 4: 379
- 25 Kelen T, Tudos F. J Macromol Sci Chem, 1975, 9: 1
- 26 Shirota Y, Yoshimura M, Matsumoto A, Mikawa H.

- Macromolecules, 1974, 7: 74
- 27 Yoshimura M, Nogami T, Yokoyama M, Mikawa H, Shiroto Y. Macromolecules, 1976, 9: 211
- 28 Mohamed A A, Jebrael F H, Elabee M Z. Macromolecules, 1986, 19: 32
- 29 Fles D D, Vukovic R, Ranogajec F. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27: 3227
- 30 Janovic Z, Matusinovic T T, Ranogajec F. J M S Pure Appl Chem, 1992, A29(9): 801
- 31 Kucher R V, Zaitsev Y S, Bondarenko A V, Zaitseva V V. Theor Exp Chem, 1979, 14: 631
- 32 Deb P C, Meyerhoff G. Eur Polym J, 1984, 20: 713

## Free Monomer – complex Theory in the Alternating Copolymerization

Shan Guorong, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pan Zuren

(Institute of Polymer Science and Engineering Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

**Summary** There are many theories for radical alternating copolymerization, among which the free monomer – complex theory is more rational. The mechanism, copolymer composition and kinetics were reviewed. The theory can be used to describe the features of alternating copolymerization.

**Key words** Alternating copolymerization, Free monomer, Complex

(上接第 177 页)

两方面的原因。一方面是作为一项应用技术, 3 种 CPF 装置的理论塔板数都不高, 分离效率低, 有必要在理论指导下改良。而现用的连续热力学理论是描述平衡两相中高聚物的分子量分布函数的, 并不能够真正解出理论塔板数、操作线等与过程有关的因素。另一方面, 人们对分子量分布与高聚物各种物理、化学、力学性能关系的认识还非常肤浅, 还没有一种表达分子量分布及组成分布的合理方法, 因此, 也就无法对高聚物试样提出明确的要求。综上所述, CPF 方法自身的缺陷和需求背景使得它没有迅速得到推广使用。可以预见, 随着高技术对聚合物提出越来越严格的指标会促进 CPF 技术的扩大和发展。

感谢德国 Mainz 大学的 B. A. Wolf 教授为

本文提供了大量的实验结果, 也感谢本所曾钊同志协助整理图稿。

## 5 参考文献

- 1 Tung L H. Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practice. New York: Marcel Darkker, 1977
- 2 Wolf B A, et al. Dt, angem, P32 42 103. 3. 1982, invs
- 3 Hoecker B, et al. Solvent Extration in the Process Industries. ed. by Logsdail D H & Slater M J. London & New York: Elsevier Appl Sci, 1993, vol. 2
- 4 Geerissen H, et al. Makromol Chem, 1985, 186: 735, 753, 769, 777, 787
- 5 Kehlen H, et al. Z Phys Chemie, 1983, 264(16): 1153
- 6 Weinmann K, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1265
- 7 Meissner K. Ph D Dissertation, Mainz University, 1995
- 8 Geerissen H, et al. Makromol Chem, 1990, 191: 659
- 9 Tong Z, et al. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 521
- 10 Schultes K I, et al. Macromol Chem Phys, 1995, in press

## Continuous Fractionation of Polymers

Tong Zhen

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Summary** An overview of the principles, experimental apparatus, and practical examples of continuous polymer fractionation is presented in this review.

**Key words** Polymer fractionation, Molecular weight distribution, Phase separation, Ternary system