

环化共聚合的研究——对称非共轭双烯 与单烯共聚合的组分方程与竞聚率*

張鴻志 馮新德

(北京大学化学系)

对称非共轭双烯在聚合时有分子内环化现象已为很多工作者所指出^[1,2]。在它聚合过程中有两种生长的大分子自由基：一种是尾端由双烯的一个双键打开而成的 ($\sim A \cdot$)；另

一种的尾端是由双烯环化而成的 ($\sim A-A \cdot$)。因此当非共轭双烯与一个单烯共聚合时，

在共聚体系中就有三种自由基相互竞争反应，使一般两个单烯共聚合时的组分方程用到双烯的共聚合上有了困难。而双烯与单烯的共聚合是很早以前就有了工业上的应用，这就是所谓交联剂。近来从环化共聚合角度也有文章及专利^[3-7]报导，可以得到线型共聚体，并在合成纤维等领域内有实际应用。在作共聚合研究中很重要的问题就是配料比与共聚物组分之间的关系问题，也就是利用共聚合的组分方程测出竞聚率的问题。对双烯与单烯共聚合组分方程的研究虽已有报导，但在求竞聚率时对所依据的公式看法上很不一致。如何考虑到环化共聚合的特点，严谨地进行推导是一基本问题。本文先从理论上推求对称非共轭双烯与单烯共聚合时的组分方程，并依据文献上已有的数据求得竞聚率值进行验证。

1957年高桥^[8]，1960年麻生^[9]在作双烯与单烯共聚合时都是从双键着眼来求竞聚率，即把一分子双烯视作二分子双键，利用一般共聚合组分方程来求竞聚率。他们的作法彼此虽然相象，但对公式中共聚体组分的双烯浓度一项，处理方式不同。高桥是假定双烯进入共聚体后即以两个双键全部反应，也就是说共聚体中不再有未反应的悬挂双键（简称PDB），因此从双键着眼，则每一个分子双烯聚合就有两个双键参加共聚合反应而把共聚体组分的双烯浓度一项乘了2倍。这样考虑显然与实际情况不符合。事实上，高桥在文章中就曾指出在邻苯二甲酸二丙烯酸酯（DAP）与醋酸乙烯（VAc）共聚体中就约有24.8—30.1%（克分子）的DAP是具有PDB的。麻生则前进了一步，除和高桥作法完全一样求得 r_1' 及 r_2' 值外，还假定了进入共聚体的双烯全以一个双键参加反应，再求得 r_1 及 r_2 值。而认为真正的竞聚率应介于二者之间，这样他对丙烯腈（AN）及甲基丙烯酸酐（MAN）测得 $r_1 = 0.21$ ， $r_2 = 1.94$ ；而 $r_1' = 0.08$ ， $r_2' = 3.96$ 。相差较大。他们都未考虑环化共聚合的特点，即三种自由基相互竞争反应的特点。因之他们应用一般两个单烯共聚合组分方程在理论上是不够充分的，所求得竞聚率的物理意义也就不够清楚。

1961年Hwa等^[7]在作MAN与单烯共聚合的研究时，曾同时考虑了 $\sim A-A \cdot$ ，

* 1964年12月30日收到。

$\sim A \cdot$ 及单烯自由基 ($B \cdot$) 三种自由基的竞聚反应, 而把共聚体系看作三组分共聚体系

来处理。可是他们为了处理简便而认为既然共聚体是可溶的, 那么共聚体中就无 PDB 存在, 而推得了一个组分方程。不难看出, 这一假定实际上是说 $\sim A \cdot$ 自由基都要变成

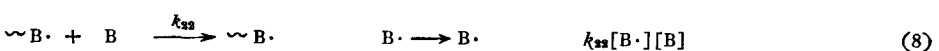
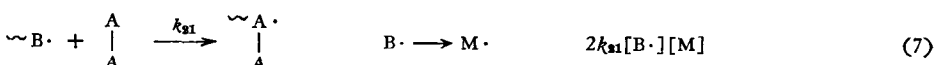
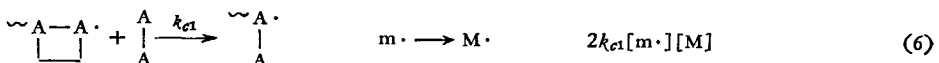
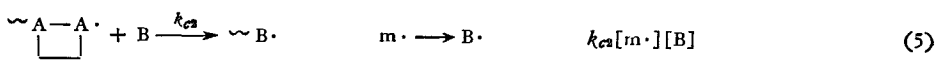
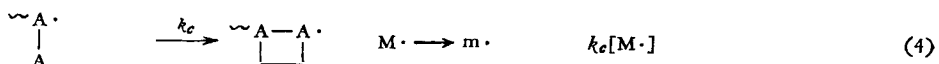
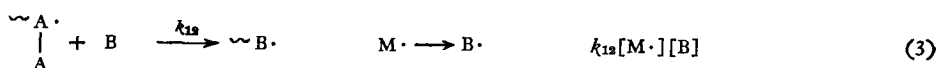
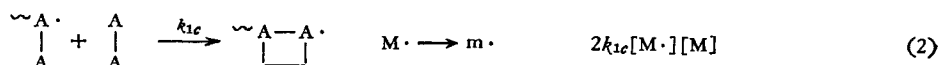
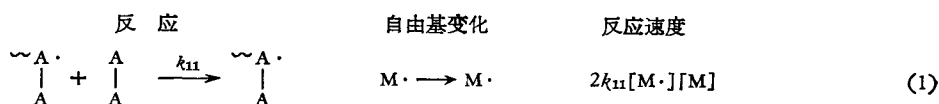
$\sim A - A \cdot$ 再去参加竞聚反应, 因之也就把三组分共聚合还原成二组分; 而所得共聚体中无 PDB, 事实上就是高桥的处理方法。因此 Hwa 等所得的公式实际上与高桥一致, 只是形式不同而已。在环化聚合及共聚合领域里, 得到含有相当多的 PDB 的可溶性聚合体或共聚体的例子, 为数甚多^[2,9-12]。可见 Hwa 等由于共聚体是可溶的就假定共聚体中没有 PDB 也是不合乎事实的。

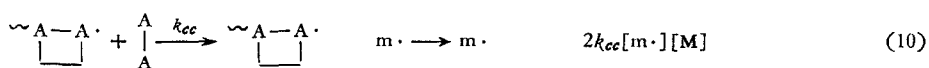
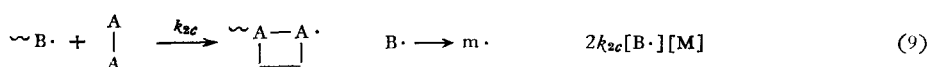
1963 年 Мацюян 等^[13]完全不考虑双烯共聚合的特殊性, 直接应用经典的两个单烯共聚合的组分方程对二乙烯基缩醛-醋酸乙烯共聚体系求出了竞聚率。这里也就不存在象高桥及麻生他们所考虑的要给单体双烯的浓度及共聚体中双烯浓度乘 2 倍的问题。其理论依据如何是未经指明的。其他人的工作^[14-19]都未超出上述范围, 大同小异。

因此, 对称非共轭双烯与单烯共聚合时组分方程究竟如何, 以及如何表示各种自由基竞聚情况, 到目前为止尚无一致的看法。我们对这个问题, 在已经获得的环化聚合的动力学特点的基础上, 进行了一些初步探讨。

对称非共轭双烯与单烯共聚合的组分方程的推导

在进行推导时, 我们考虑了 $M \cdot$, $m \cdot$ 及 $B \cdot$ 三种自由基的竞聚反应, 同时在双烯的环化反应中又考虑了双分子环化及单分子环化两种反应机构^[2]。假定在低转化率时支化反应可忽略^[2], 则生长阶段将有以下十种反应:





其中M为对称非共轭双烯，B为单烯， $m\cdot$ 为 $\sim \begin{array}{c} A-A \\ | \\ \square \end{array} \cdot$ 自由基， $M\cdot$ 为 $\sim \begin{array}{c} A \\ | \\ A \end{array} \cdot$ 自由基，

[] 表示浓度。

单烯消失速度：

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[M\cdot][B] + k_{c2}[m\cdot][B] + k_{22}[B\cdot][B] \quad (11)$$

双烯消失速度：

$$-\frac{d[M]}{dt} = 2k_{11}[M\cdot][M] + 2k_{1c}[M\cdot][M] + 2k_{c1}[m\cdot][M] \\ + 2k_{21}[B\cdot][M] + 2k_{2c}[B\cdot][M] + 2k_{cc}[m\cdot][M] \quad (12)$$

在稳态时， $[B\cdot]$ 不变则：

$$k_{12}[M\cdot][B] + k_{c2}[m\cdot][B] = 2k_{2c}[B\cdot][M] + 2k_{21}[B\cdot][M] \quad (13)$$

由于此时 $[M\cdot]$ 及 $[m\cdot]$ 都是不变的数值，故可有以下关系： $[m\cdot] = x[M\cdot]$ ，则(13)式成为

$$[B\cdot] = \frac{(k_{12} + xk_{c2})[M\cdot][B]}{(2k_{2c} + 2k_{21})[M]} \quad (14)$$

代入(11)及(12)式

$$\frac{d[B]}{d[M]} = \frac{(k_{12} + xk_{c2})[M\cdot][B] + k_{22}\left(\frac{k_{12} + xk_{c2}}{2k_{2c} + 2k_{21}}\right)\frac{[B]^2[M\cdot]}{[M]}}{(2k_{11} + 2k_{1c} + 2 \times k_{c1} + 2 \times k_{cc})[M\cdot][M] + (k_{12} + xk_{c2})[M\cdot][B]} \quad (15)$$

以 $[B][M\cdot](k_{12} + xk_{c2})$ 除(15)式右侧的分子分母：

$$\frac{d[B]}{d[M]} = \frac{1 + \left(\frac{k_{22}}{2k_{2c} + 2k_{21}}\right)\frac{[B]}{[M]}}{\left(\frac{2k_{11} + 2xk_{c1}}{k_{12} + xk_{c2}} + \frac{2k_{1c} + 2xk_{cc}}{k_{12} + xk_{c2}}\right)\frac{[M]}{[B]} + 1} \quad (16)$$

(16)式再进一步简化，引用1954年樱田、高桥^[20]在作退化及有效(effective)链转移的动力学处理时，曾假定由引发剂产生的自由基 $R\cdot$ 与由单体产生的自由基 $M\cdot$ ，对下列三个反应：i. 进攻单体而聚合；ii. 进攻单体而退化链转移；iii. 进攻单体而有效链转移，都具有相同的选择性。我们这里相仿地假定 $M\cdot$ 及 $m\cdot$ 自由基对进攻M或B单体的选择性相同(注意：这两个自由基的活性是可以不同的，那是另一回事)。这一点也可由 $M\cdot$ 及 $m\cdot$ 两种自由基极性的相似来考虑。Mayo等^[21]在安排各种单体交替共聚好坏次序时指出，两个单体的双键极性相差愈大则共聚时交替愈好，可见极性因素是决定竞聚能力的一个极重要的因素。由此假定，则反应(1)与(3)速度比应等于(6)与(5)的速度比，故

$$\frac{2k_{11}[M\cdot][M]}{k_{12}[M\cdot][B]} = \frac{2k_{c1}[m\cdot][M]}{k_{c2}[m\cdot][B]}$$

即

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{c1}}{k_{c2}} = \frac{k_{11} + xk_{c1}}{k_{12} + xk_{c2}} \quad (17)$$

同理 $\sim A \cdot$ 及 $\sim A-A \cdot$ 对进攻 A (直接一步环化) 与 B 的选择性相同, 则反应(2)与

(3)的速度比等于(10)及(5)的速度比, 即

$$\frac{2k_{1c}[M \cdot][M]}{k_{12}[M \cdot][B]} = \frac{2k_{cc}[m \cdot][M]}{k_{c2}[m \cdot][B]}$$

则

$$\frac{k_{1c}}{k_{12}} = \frac{k_{cc}}{k_{c2}} = \frac{k_{1c} + xk_{cc}}{k_{12} + xk_{c2}} \quad (18)$$

将(17)、(18)式代入(16)式则

$$\frac{d[B]}{d[M]} = \frac{1 + \left(\frac{k_{22}}{2k_{2c} + 2k_{21}} \right) \frac{[B]}{[M]}}{\left(\frac{2k_{11}}{k_{12}} + \frac{2k_{1c}}{k_{12}} \right) \frac{[M]}{[B]} + 1} \quad (19)$$

令

$$R_1 = \frac{2k_{11} + 2k_{1c}}{k_{12}} \quad (20)$$

$$R_2 = \frac{k_{22}}{2k_{2c} + 2k_{21}} \quad (21)$$

(19)式化为

$$\frac{d[B]}{d[M]} = \frac{1 + R_2 \frac{[B]}{[M]}}{R_1 \frac{[M]}{[B]} + 1} \quad (22)$$

在低转化率时 $\frac{d[B]}{d[M]}$ 可视作共聚体中单体 B 及 M 的组分比, 以 $\frac{[B]_{\text{cop}}}{[M]_{\text{cop}}}$ 表示, 则

$$R_2 = \frac{[M]}{[B]} \left\{ \frac{[B]_{\text{cop}}}{[M]_{\text{cop}}} \left(1 + R_1 \frac{[M]}{[B]} \right) - 1 \right\} \quad (23)$$

(23)式即为双烯与单烯共聚合组分方程。而 Mayo, Lewis^[22] 提出的两个单烯共聚合的组分方程是

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right\} \quad (24)$$

其中 r_1 及 r_2 为竞聚率; $[M_1]$ 及 $[M_2]$ 为两个单烯浓度; $[m_1]$ 及 $[m_2]$ 为两个单烯在共聚体中的浓度。

(23)与(24)式在形式上十分相似, 但 R_1 , R_2 的物理意义与 r_1 及 r_2 不同。

R_1 及 R_2 的物理意义: 由(1), (2), (3)及(20)式, 当 $[M] = [B]$ 时,

$$\frac{\text{反应(1)及(2)速度和}}{\text{反应(3)速度}} = \frac{2k_{11} + 2k_{1c}}{k_{12}} = R_1 \quad (25)$$

即自由基 $M \cdot$ 进攻单体 M (包括 c1 (单分子) 及 c2 (双分子) 环化聚合机构) 与进攻单体 B

的反应速度比,就是竞聚率 R_1 的物理意义。又由(7),(8),(9)及(21)式

$$\frac{\text{反应(8)速度}}{\text{反应(7)及(9)速度和}} = \frac{k_{22}}{2k_{21} + 2k_{2c}} = R_2 \quad (26)$$

故竞聚率 R_2 的物理意义是当 $[M] = [B]$ 时,自由基 $\sim B\cdot$ 进攻单体 B 与进攻单体 M (包括 $c1$ 及 $c2$ 二种机构) 的反应速度比。而自由基 $m\cdot$ 进攻单体 M (包括 $c1$ 及 $c2$) 与进攻单体 B 的反应速度比与自由基 $M\cdot$ 者相同,其竞聚率即为 R_1 。

由于(23)式与(24)式具有同样形式,只要我们测得对称非共轭双烯与单烯共聚合时(低转化率)共聚体组成,即可由单体配料比,仿照一般两个单烯共聚时求竞聚率方法^[22]求得 R_1 及 R_2 值。此外,在应用(23)式求 R_1 及 R_2 值时单体双烯的浓度与共聚体中含双烯的浓度都无需乘 2 倍,这显然与高桥^[8], 麻生^[9] 及 Hwa^[7] 等的作法不同,而与 Мацюян 等^[13] 的求法似乎一致。但竞聚率的物理意义不同,他们以为是 r_1, r_2 , 而我们证明是 R_1, R_2 。这种求法是考虑了环化共聚合的特点,故 R_1 及 R_2 物理意义也比较明确。

若环化反应主要是按单分子反应机构进行^[23], 则可不考虑双分子环化反应,即 $k_{1c} = k_{2c} = 0$, (20)及(21)式将化为

$$R_1 = \frac{2k_{11}}{k_{12}} \quad (27)$$

$$R_2 = \frac{k_{22}}{2k_{21}} \quad (28)$$

而(23)式形式维持不变。

若在共聚合时双烯 100% 环化^[24], 则 $M\cdot$ 自由基必须环化成 $m\cdot$ 才能参加竞聚反应,即(1),(2),(3)式都可不考虑($k_{11} = k_{12} = k_{1c} = 0$)。这样推得的共聚合组分方程仍为(23)式,只是 R_1 为自由基 $m\cdot$ 的竞聚率,而自由基 $M\cdot$ 是不参加竞聚反应的。

数据处理与讨论

我们将文献上实验数据较多的六组共聚体系按(23)式进行了数据处理,求出每组的 R_1 及 R_2 值。这六组共聚体系是: 1. MAN 及苯甲基乙烯基硫醚^[7] (60°C, 苯为溶剂) (见表 1 及图 1); 2. MAN 及 AN^[9] (50°C) (见表 2 及图 2); 3. DAP 及 VAc^[8] (60°C) (见表 3 及图 3); 4. 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EDMA) 及 AN^[11] (70°C) (见表 4 及图 4);

表 1 MAN 及苯甲基乙烯基硫醚共聚合^[7]

№	[M] : [B]		聚合转化率 %	[B] _{cop} : [M] _{cop}	
1	0.100	0.900	13.3	0.585	0.415
2	0.200	0.800	8.65	0.537	0.463
3	0.300	0.700	11.9	0.500	0.505
4	0.400	0.600	7.95	0.475	0.575
5	0.500	0.500	9.23	0.425	0.57
6	0.600	0.400	7.90	0.413	0.595
7	0.700	0.300	7.20	0.337	0.66

$$R_1 = 0.48 \pm 0.12; \quad R_2 = 0.08 \pm 0.02.$$

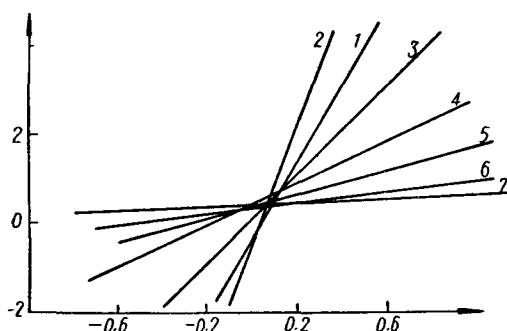


图1 MAN 及苯甲基乙烯基醚共聚合
 $R_1 = 0.48 \pm 0.12$ $R_2 = 0.08 \pm 0.02$

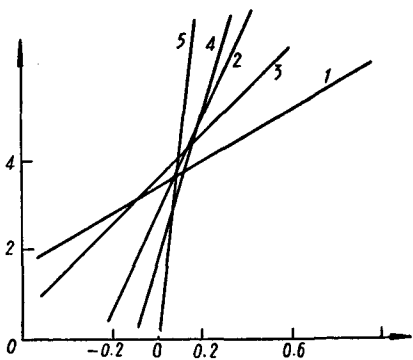


图2 MAN 及 AN 共聚合
 $R_1 = 3.81 \pm 0.21$ $R_2 = 0.085 \pm 0.025$

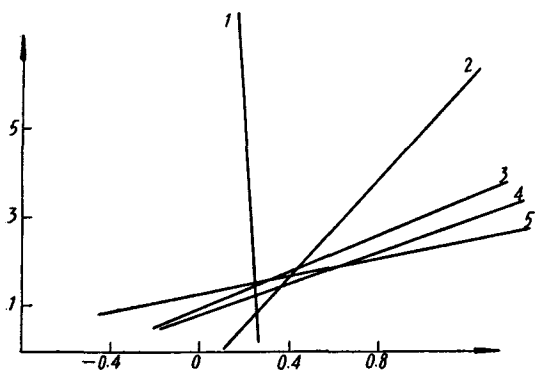


图3 DAP 及 VAc 共聚合
 $R_1 = 1.38 \pm 0.25$ $R_2 = 0.238 \pm 0.042$

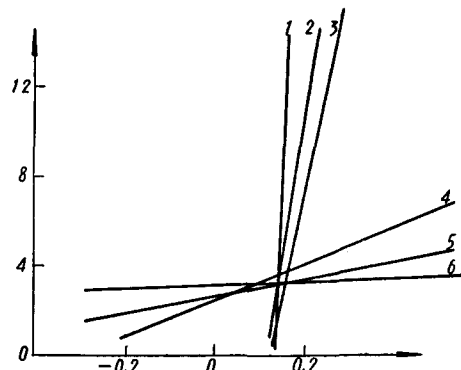


图4 EDMA 及 AN 共聚合
 $R_1 = 3.38 \pm 0.28$ $R_2 = 0.15 \pm 0.01$

表2 MAN 及 AN 共聚合^[9]

№	$[M] \times 10^{-3}$ 克分子	$[B] \times 10^{-3}$ 克分子	聚合转化率 %	$[B]_{COP}:[M]_{COP}$
1	2.54	1.78	6.3	0.170
2	1.77	1.89	3.0	0.230
3	1.65	3.75	3.6	0.460
4	1.18	4.00	5.1	0.682
5	0.80	6.50	5.8	1.227

$R_1 = 3.81 \pm 0.21$; $R_2 = 0.085 \pm 0.025$.

表3 DAP 及 VAc^[8] 共聚合

№	$[M]$ 克分子/公斤	$[B]$ 克分子/公斤	聚合转化率 %	$[M]_{COP}$ 克分子, %	$[B]_{COP}$ 克分子, %
1	1.065	8.532	5.6	24.6	75.4
2	1.966	5.899	9.97	43.6	56.4
3	2.742	3.656	14.74	62.5	37.5
4	3.078	2.639	21.20	66.1	33.9
5	3.406	1.703	17.53	78.0	22.0

$R_1 = 1.35 \pm 0.25$, $R_2 = 0.238 \pm 0.042$.

表 4 EDMA 及 AN^[11] 共聚合

№	[M] × 10 ⁻³ 克分子	[B] × 10 ⁻³ 克分子	聚合转化率 %	[M] _{COP} 克分子分数	[B] 克分子分数
1	0.227	14.20	10.8	0.097	0.903
2	0.441	13.68	11.8	0.176	0.824
3	0.774	12.16	15.4	0.256	0.744
4	1.013	1.88	12.9	0.695	0.305
5	1.26	1.25	14.0	0.78	0.219
6	1.25	0.27	13.9	0.93	0.067

$R_1 = 3.38 \pm 0.28; R_2 = 0.15 \pm 0.01.$

表 5 MAN 及氯代醋酸丙烯基酯^[7]

№	[M] : [B]		聚 合 转 化 率 %	[M] _{COP} : [B] _{COP}	
1	0.100	0.900	2.94	0.80	0.200
2	0.200	0.800	4.28	0.91 _s	0.082
3	0.300	0.700	6.41	0.94	0.058
4	0.600	0.400	6.94	0.97 _s	0.023

$R_1 = 30 \pm 3; R_2 = 0.$

表 6 MAN 及氯乙基乙烯基酯^[7]

№	[M] : [B]		聚 合 转 化 率 %	[M] _{COP} : [B] _{COP}	
1	0.100	0.900	12.6	0.61	0.389
2	0.300	0.700	10.0	0.80	0.200
3	0.400	0.600	11.2	0.85	0.150
4	0.500	0.500	11.5	0.86	0.143
5	0.600	0.400	11.2	0.92	0.083
6	0.700	0.300	10.7	0.93	0.072
7	0.800	0.200	9.73	0.96	0.038

$R_1 = 5.75 \pm 0.75; R_2 = 0.$

表 7 双烯与单烯共聚合的竞聚率

№	共 聚 体 系 M-B	R_1	R_2	温 度, °C
1	MAN-苯甲基乙烯基 硫醚	0.48 ±0.12	0.08 ±0.02	60
2	MAN-AN	3.81±0.21 4.15±0.15	0.085±0.025 0.20±0.03	50 60 ^[25]
3	DAP-VAc	1.35±0.25	0.238±0.042	60
4	EDMA-AN	3.38±0.28	0.15±0.01	70
5	MAN-氯代醋酸丙烯基酯	30±3	0	60
6	MAN-氯乙基乙烯基酯	5.75±0.75	0	60
7	DAP-AN ^[26]	0	2.23±0.05	60
8	二乙烯基缩甲醛-VAc	1.005±0.105	1.012±0.107	60
9	二乙烯基缩乙醛-VAc	0.99±0.08	1.005±0.08	60
10	二乙烯基缩丁醛-VAc	1.06±0.01	1.005±0.015	60
11	二乙烯基缩异丁醛-VAc	0.985±0.05	1.002±0.047	60
12	二乙烯基缩异戊醛-VAc	0.987±0.057	1.04±0.08	60

5. MAN 及氯代醋酸丙烯基酯^[7] (60°C, 苯为溶剂)(见表 5); 6. MAN 及氯乙基乙烯基醚^[7] (60°C, 苯为溶剂)(见表 6)。将所得竞聚率值及 Мацюян^[13] 等对五种二乙烯基缩醛-醋酸乙烯体系求得的数据, 以及我们实验室中对 DAP-AN (60°C) 及 MAN-AN (60°C) 两组共聚体系求得的竞聚率值^[25] 列于表 7。从表中十二组共聚体系来看, 对每一组共聚体系的 R_1 及 R_2 值基本上都是常数, 其可变动范围在竞聚率测定误差允许范围之内。

摘 要

本文考虑了环化共聚合的特点, 在低转化率时, 推得对称非共轭双烯与单烯共聚合组分方程:

$$R_2 = \frac{[M]}{[B]} \left\{ \frac{[B]_{\text{cop}}}{[M]_{\text{cop}}} \left(1 + R_1 \frac{[M]}{[B]} \right) - 1 \right\}$$

其中 $[M]$ 及 $[B]$ 分别为双烯与单烯的浓度; $[M]_{\text{cop}}$ 及 $[B]_{\text{cop}}$ 分别为共聚体中双烯与单烯的浓度; R_1 及 R_2 分别为双烯与单烯的竞聚率。当 $[M] = [B]$ 时, $R_1 = \frac{2k_{11} + 2k_{12}}{k_{12}}$, $R_2 = \frac{k_{22}}{2k_{21} + 2k_{22}}$ 。 R_1 为自由基 $M\cdot$ 或 $m\cdot$ 进攻双烯(包括单分子及双分子二种环化机构)与进攻单烯的反应速度比; R_2 则是自由基 $B\cdot$ 进攻单烯与双烯(包括二种环化机构)的反应速度比。

应用上述共聚合组分方程可对文中十二组共聚体系的每一组求得基本上为常数的 R_1 及 R_2 值, 其可变动范围在实验误差允许范围之内。

参 考 文 献

- [1] 麻生忠二, 有机合成化学协会志(日本) **21**, 678(1963).
- [2] 张鸿志、曹维孝、冯新德, 高分子通讯 **6**, 61(1964).
- [3] C. D. Wright, W. S. Friedlander, U. S. 3,072,616, (1963), (C. A. **58**, 11491).
- [4] Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, Н. Д. Шилова, М. Б. Быховская, Высокомолекуляр. соед. **2**, 567(1960).
- [5] J. A. Price, U. S. 2,871,229 (1959), (C. A. **53**, 8651).
- [6] G. N. Milford, J. Polymer Sci. **41**, 295 (1959).
- [7] J. C. H. Hwa, L. Miller, J. Polymer Sci. **55**, 197 (1961).
- [8] 高桥仪作, 高分子化学(日本) **14**, 151(1957).
- [9] 麻生忠二, 工业化学杂志(日本) **63**, 363(1960).
- [10] J. Mercier, G. Smets, J. Polymer Sci. Part A, **1**, 1491 (1963).
- [11] 麻生忠二, 贞方一夫, 工业化学杂志(日本) **62**, 1610(1959).
- [12] 冯新德、张鸿志、曹维孝、沈 鹏、习 复、韩锦芝、纪雪桥, 高分子通讯 **5**, 19(1963).
- [13] С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомолекуляр. соед. **5**, 1035(1963).
- [14] T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York, 1952, p. 176.
- [15] R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polymer Sci. **42**, 491 (1960).
- [16] E. Y. C. Chang, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4650 (1961).
- [17] А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, А. А. Гуров, Высокомолекуляр. соед. **6**, 237(1964).
- [18] R. H. Wiley, B. Davis, J. Polymer Sci. Part B, **1**, 463 (1963).
- [19] Г. С. Колесников, Высокомолекуляр. соед. **6**, 559(1964).
- [20] 櫻田一郎, 高桥仪作, 高分子化学(日本) **11**, 266(1954).
- [21] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1529 (1948).
- [22] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1594 (1944).
- [23] 冯新德、张鸿志、曹维孝, 高分子通讯 **7**, 120(1965).
- [24] С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолекуляр. соед. **3**, 566(1961).
- [25] 张文儒, 北京大学化学系毕业论文, 1964.

STUDIES ON CYCLO-COPOLYMERIZATION—COMPOSITION EQUATION AND REACTIVITY RATIOS OF SYMMETRICAL NONCONJUGATE DIENE AND VINYL MONOMER COPOLYMERIZATION

CHANG HUNG-TSE AND VOONG SING-TUH

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

By considering characteristics of cyclo-copolymerization, the composition equation at low conversion was derived in the following form:

$$R_2 = \frac{[M]}{[B]} \left\{ \frac{[B]_{\text{cop}}}{[M]_{\text{cop}}} \left(1 + R_1 \frac{[M]}{[B]} \right) - 1 \right\},$$

where $[M]$ and $[B]$ represent the concentrations of diene and the vinyl monomer respectively, $[M]_{\text{cop}}$ and $[B]_{\text{cop}}$ the concentrations of diene and vinyl segment in the copolymer, and R_1 and R_2 represent the relative reactivity ratio of diene and vinyl monomer respectively. When $[M] = [B]$, then

$$R_1 = \frac{2k_{11} + 2k_{1c}}{k_{12}}, \quad R_2 = \frac{k_{22}}{2k_{21} + 2k_{2c}},$$

R_1 becomes the rate ratio of radical $M\cdot$ or $m\cdot$ attacking diene (including monomolecular and bimolecular mechanism) and vinyl monomer; and R_2 becomes the rate ratio of radical $B\cdot$ attacking vinyl monomer and diene (including two kinds of mechanism). By applying the above equation, values of R_1 and R_2 for 12 sets of monomer pairs were obtained and found to be rather the best values with a permissible range of error.