

多 組 份 聚 合

袁 履 冰

共聚合在最簡單的情況下就是二組份聚合，关于多組份聚合的研究到目前为止文献資料还是很少；可是，毫无疑問，多組份聚合在理論上及实践上都有它重大的价值。

首先，能使生产出更多品种的聚合物。例如，有 100 种单体进行二組份共聚合，可能有 5000 种聚合的产物，如果进行三組份聚合时，就可能有 160,000 种以上的聚合产物（当然，并不是每

种产物都有很大的工艺价值的)。这就不但使原料单体具有了更为广阔的应用范围,而且使有些不能自聚或共聚的单体,能以加入和它们每一个都起反应的第三单体进行三组份聚合而获得新品种的产物。

其次,多组份聚合能生产工艺性能更为优异的新型高分子化合物。例如丁二烯与氯乙烯或丙烯腈共聚得到耐油耐燃烧或耐热的橡胶产物,如果加入苯乙烯和它们共聚,则橡胶的强度等就能提高。当然多组份聚合中原料比量的不同会影响聚合物的物理性质,如丁二烯和偏二氯乙烯再和丙烯腈、苯乙烯、异丁烯、或氯乙烯等第三单体共聚时,实验证明,聚合原料系统中丁二烯的含量较少时($\sim 30\%$)有最佳的弹性和强度^[1]。

由此可见,多组份聚合确是高分子化合物的领域内经济上、技术上重要的课题之一,理论的探讨主要是研究聚合过程的动力学、原料的比量和聚合物组成之间的规律性以及聚合物的组成和性能之间的关系等等,以下就多组份聚合的动力学问题加以分析。

三组份聚合的组份方程式

三组份聚合的动力学主要是研究原料的比量对聚合物组成的关系,然后可以得到聚合物组成和性能的规律,而研究原料的比量对聚合物组成的关系就是确立一系列根据实验验证而又可以指导实践的共聚组份方程式。三组份聚合的动力学分析是在二组份共聚的基础上加以推广的,同时有些实验方法如共聚物组成在聚合过程中的测量等也是与二组份聚合相似的,这方面已经有过较为详细的研究^[2,3]。

设三种单体 M_1 、 M_2 、 M_3 进行共聚,在链生长时的末端活性链有 $\sim M_1^*$ 、 $\sim M_2^*$ 、 $\sim M_3^*$,每个活性链都可以和三种单体反应,就有九个链的生长反应,如 $\sim M_1^*$ 与 M_1 、 M_2 、 M_3 分别反应。则反应速度常数分别为 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{13} ,反应速度则表示为 $k_{11}[M_1^*][M_1]$ 、 $k_{12}[M_1^*][M_2]$ 及 $k_{13}[M_1^*][M_3]$ 依此类推。对于每个单体的消耗速度的方程式如下:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{31}[M_3^*][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{32}[M_3^*][M_2] \\ -\frac{d[M_3]}{dt} &= k_{13}[M_1^*][M_3] + k_{23}[M_2^*][M_3] + k_{33}[M_3^*][M_3] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

由于自由基浓度 $[M_1^*]$ 、 $[M_2^*]$ 、 $[M_3^*]$ 无法测量,因此须简化上式,假设“稳恒状态”——在单位时间内任何一种类型的自由基,消失了多少也同时产生多少。又以 $\gamma_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ 、 $\gamma_{13} =$

$\frac{k_{11}}{k_{13}}$ 、 $\gamma_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ 、 $\gamma_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}$ 、 $\gamma_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$ 、 $\gamma_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$ 来表示,则(1)式化成:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*] \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{22}[M_2^*] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right) \\ -\frac{d[M_3]}{dt} &= k_{33}[M_3^*] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} + [M_3] \right) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

根据稳恒状态的假设,从联立方程式解 $[M_1^*]$ 、 $[M_2^*]$ 得:

$$[M_1^*] = \frac{\begin{vmatrix} k_{31} & -k_{21} \\ k_{32}[M_2] & k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] \end{vmatrix} [M_1][M_3^*]}{\begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] & -k_{21}[M_1] \\ k_{13} & k_{23} \end{vmatrix} [M_3]}$$

$$[M_2^*] = \frac{\begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] & k_{31}[M_1] \\ -k_{12} & k_{32} \end{vmatrix} [M_2][M_3^*]}{\begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] & -k_{21}[M_1] \\ k_{13} & k_{23} \end{vmatrix} [M_3]}$$

再把单体浓度及共聚合速度常数以行列式 D 来表示, 即令:

$$D_1 = k_{11} \begin{vmatrix} k_{31} & -k_{21} \\ k_{32}[M_2] & k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] \end{vmatrix}; \quad D_2 = k_{22} \begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] & k_{31}[M_1] \\ -k_{12} & k_{32} \end{vmatrix};$$

$$D_3 = k_{33} \begin{vmatrix} k_{12}[M_2] + k_{13}[M_3] & -k_{21}[M_1] \\ k_{13} & k_{23} \end{vmatrix}$$

将 D 代入 $[M_1^*]$ 及 $[M_2^*]$, 就得到:

$$k_{11}[M_1^*] = \frac{D_1[M_1][M_3^*]}{\frac{D_3}{k_{33}}[M_3]}; \quad k_{22}[M_2^*] = \frac{D_2[M_2][M_3^*]}{\frac{D_3}{k_{33}}[M_3]}$$

以此代入(2)式, 并化成比例项如下:

$$\frac{\frac{d[M_1]}{[M_1] D_1} \left(\frac{[M_1]}{[M_1]} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{\frac{D_3}{k_{33}}[M_3]} = \frac{\frac{d[M_2]}{[M_2] D_2} \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)}{\frac{D_3}{k_{33}}[M_3]} =$$

$$= \frac{d[M_3]}{k_{33}[M_3^*] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} + [M_3] \right)} \quad (3)$$

将(3)式消去 $[M_3^*]$, 并将分母各乘以 $\frac{D_3}{k_{33}}[M_3]$, 这样就简化成为可以实际应用的行列式子了^[1].

$$\frac{\frac{d[M_1]}{[M_1] D_1} \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{D_3} = \frac{\frac{d[M_2]}{[M_2] D_2} \left([M_2] + \frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)}{D_3} =$$

$$= \frac{d[M_3]}{[M_3] D_3 \left([M_3] + \frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} \right)} \quad (4)$$

如果将(4)式中之 D 解开, 并改成比例式, 则得以下形式的三组份聚合的基本方程式(即所谓组份方程式).

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} &= \frac{[M_1] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31} \cdot \gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{21} \cdot \gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{31} \cdot \gamma_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_2] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{12} \cdot \gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12} \cdot \gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{32} \cdot \gamma_{13}} \right) \left([M_2] + \frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)} \\ \frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[m_1]}{[m_3]} &= \frac{[M_1] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31} \cdot \gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{21} \cdot \gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{31} \cdot \gamma_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_3] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{13} \cdot \gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23} \cdot \gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13} \cdot \gamma_{23}} \right) \left([M_3] + \frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} \right)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$d[M_1] + d[M_2] + d[M_3] = 1$

式中: $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 、 $[M_3]$ 为在单体混合物中每个单体的克分子百分浓度;

$[m_1]$ 、 $[m_2]$ 、 $[m_3]$ 为在聚合物中每个单体的克分子百分浓度。

对于三组份聚合, 容易由(5)式的三个联立方程式求得三个未知数, 至于共聚合常数 γ_{ij} 一般是根据在二组份聚合中已经测得的数据, 其测定之准确度至为重要, 否则即使微小的误差, 也将导致在计算中产生较大的错误。

在二组份聚合的基础上求得的三组份聚合的基本方程式, 能够正确地预言在三组份共聚物中之组成, 这已经由实验的验证。C. Walling 等在 60°C 时作了若干三组份聚合的实验结果^[5], 列于表 1。

根据下面的验证结果误差是不大的, 因此可以得出结论: 共聚合理论可以被应用在多于二

表 1

单 体	单体比重 (分子%)	聚合时间 (小时)	聚合物收率 (重量%)	共聚物组成(分子%)	
				实验分析	计算得出
苯乙烯	31.24	16	18.2	43.4	44.3
甲基丙烯酸甲酯	31.12			39.4	41.2
偏二氯乙烯	37.64			17.2	14.5
甲基丙烯酸甲酯	35.10	12	18.1	50.8	54.3
丙烯腈	28.24			28.3	29.7
偏二氯乙烯	36.66			20.9	16.0
苯乙烯	34.03	8	16.5	52.8	52.4
丙烯腈	34.49			36.7	40.5
偏二氯乙烯	31.48			10.5	7.1
苯乙烯	35.92	3.5	13.6	44.7	43.6
甲基丙烯酸甲酯	36.03			26.1	29.2
丙烯腈	28.05			29.2	26.2
苯乙烯	53.23	5.75	15.4	52.6	52.9
甲基丙烯酸甲酯	26.51			20.2	23.2
丙烯腈	20.26			27.2	23.9
苯乙烯	28.32	4.5	18.4	38.4	41.4
甲基丙烯酸甲酯	28.24			23.0	22.7
丙烯腈	43.44			38.6	35.9
苯乙烯	27.76	5.75	17.2	36.4	36.8
甲基丙烯酸甲酯	52.06			40.6	43.8
丙烯腈	20.18			23.0	19.4

个单体的聚合系统之中,从理论上分析的动力学、稳恒状态的假设等都是基本上符合于实际的。

三组份聚合的方程式的讨论

在应用上述的基本方程式时, T. Alfrey 等指出在下列的情况下应有其特殊的表示形式^[6]。

1) 其中有一个单体 M_3 是不能够自聚的,例如顺丁烯二酸酐、丁烯酸、1,2-二氯乙烯等,即 $k_{33} = 0$, 则 $\gamma_{31} = \gamma_{32} = 0$, 因此基本方程式(5)化成下式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} &= \frac{[M_1] \left(\frac{R[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{21}} + \frac{R[M_3]}{\gamma_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_2] \left(\frac{R[M_1]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) \left([M_2] + \frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)} \\ \frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[m_1]}{[m_3]} &= \frac{[M_1] \left(\frac{R[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{21}} + \frac{R[M_3]}{\gamma_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_3] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{13} \cdot \gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23} \cdot \gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13} \cdot \gamma_{23}} \right) (R[M_1] + [M_2])} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中: $R = \frac{k_{31}}{k_{32}}$ 。

解这样的方程式,如果已知了在个别的二组份聚合中测得的 γ_{12} 、 γ_{13} 、 γ_{21} 、 γ_{23} 等,则只需做一个三组份聚合实验(实验已知 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 、 $[M_3]$, 测出 $[m_1]$ 、 $[m_2]$ 、 $[m_3]$), 就可以求出 R ; 而且在同一个实验中 R 可以先根据(6)式中之任一式求得,然后以另一式来校验之。

2) 如果有二个单体 M_2 、 M_3 均不能自聚, 即 $k_{22} = k_{33} = 0$; 而且相互之间又不能共聚, 即 $k_{23} = k_{32} = 0$; 则 γ_{21} 、 γ_{23} 、 γ_{31} 、 γ_{32} 都等于 0。基本方程式(5)就可以简化成下式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} &= 1 + \frac{\gamma_{12}[M_1]}{[M_2]} + \frac{\gamma_{12}[M_3]}{\gamma_{13}[M_2]} \\ \frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[m_1]}{[m_3]} &= 1 + \frac{\gamma_{13}[M_1]}{[M_3]} + \frac{\gamma_{13}[M_2]}{\gamma_{12}[M_3]} \\ \frac{d[M_2]}{d[M_3]} = \frac{[m_2]}{[m_3]} &= \frac{\gamma_{13}[M_2]}{\gamma_{12}[M_3]} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

由(7)式可见,不必重新做其他三组份聚合的实验,而只要预先知道了二组份聚合时的 γ_{12} 、 γ_{13} 即可以求出上述条件下的三组份聚合的聚合物组成了。

3) 如果确定二个单体 M_2 、 M_3 自聚的聚合速率常数几近于 0, 即 $k_{22} = k_{33} = 0$; 但是却可以互相作用的, 即 M_2 、 M_3 可以形成共聚物的, 那末 $k_{23} \neq 0$, $k_{32} \neq 0$, 所以基本方程式就稍形复杂化了, 表示如下之形式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} &= \frac{[M_1] (R_1 R_2 [M_1] + R_1 [M_2] + R_2 [M_3]) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_2] \left(\frac{R_2 [M_1]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) (R_1 [M_1] + [M_3])} \\ \frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[m_1]}{[m_3]} &= \frac{[M_1] (R_1 R_2 [M_1] + R_1 [M_2] + R_2 [M_3]) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right)}{[M_3] \left(\frac{R_1 [M_1]}{\gamma_{13}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) (R_2 [M_1] + [M_2])} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\frac{d[M_2]}{d[M_3]} = \frac{[m_2]}{[m_3]} = \frac{[M_2] \left(\frac{R_2[M_1]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) (R_1[M_1] + [M_3])}{[M_3] \left(\frac{R_1[M_1]}{\gamma_{13}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} \right) (R_2[M_1] + [M_2])}$$

式中 R_1 、 R_2 为两个速度常数之比:

$$R_1 = \frac{k_{21}}{k_{23}}, \quad R_2 = \frac{k_{31}}{k_{32}}.$$

要解此类三組份聚合的組份方程式时, 如果从个别的二組份聚合中已知了 γ_{12} 及 γ_{13} 的话, 则只需作一个三組份聚合的实验, 就可以求出 R_1 及 R_2 两个未知数了.

多 組 份 聚 合 的 推 演

多組份聚合的动力学分析是基于和二組份、三組份聚合相同的原則而推演的^[5]. 設当几种单体进行共聚合, 同样可以用下列的微分方程式来表明每种单体的消耗速度:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] + \cdots + k_{n1}[M_n^*][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] + \cdots + k_{n2}[M_n^*][M_2] \\ &\cdots \cdots \cdots \\ -\frac{d[M_n]}{dt} &= k_{1n}[M_1^*][M_n] + k_{2n}[M_2^*][M_n] + \cdots + k_{nn}[M_n^*][M_n] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

假設穩恆状态, 同样的綫型方程式如下:

$$\begin{aligned} k_{11}[M_1^*][M_1] + \cdots + k_{1n}[M_1^*][M_n] &= k_{11}[M_1^*][M_1] + \cdots + k_{n1}[M_n^*][M_1] \\ k_{21}[M_2^*][M_1] + \cdots + k_{2n}[M_2^*][M_n] &= k_{12}[M_1^*][M_2] + \cdots + k_{n2}[M_n^*][M_2] \\ &\cdots \cdots \cdots \\ k_{n1}[M_n^*][M_1] + \cdots + k_{nn}[M_n^*][M_n] &= k_{1n}[M_1^*][M_n] + \cdots + k_{nn}[M_n^*][M_n] \end{aligned}$$

以此假設的綫型方程式将(9)式改換, 并写成比例項如下:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{[M_1^*](k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2] + \cdots + k_{1n}[M_n])} &= \frac{d[M_2]}{[M_2^*](k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2] + \cdots + k_{2n}[M_n])} = \\ &\cdots \cdots = \frac{d[M_n]}{[M_n^*](k_{n1}[M_1] + k_{n2}[M_2] + \cdots + k_{nn}[M_n])} \end{aligned} \quad (10)$$

亦可以为了实际应用之方便, 而再以定列式来表示.

$$\begin{aligned} &\frac{d[M_1]}{[M_1]D_1 \left([M_1] + \frac{[M_2]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13}} + \cdots + \frac{[M_n]}{\gamma_{1n}} \right)} = \\ &= \frac{d[M_2]}{[M_2]D_2 \left([M_2] + \frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} + \cdots + \frac{[M_n]}{\gamma_{2n}} \right)} = \\ &= \frac{d[M_n]}{[M_n]D_n \left([M_n] + \frac{[M_1]}{\gamma_{n1}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{n2}} + \cdots + \frac{[M_{n-1}]}{\gamma_{n(n-1)}} \right)} \end{aligned} \quad (11)$$

式中的 D_1 、 D_2 、 $\cdots$ 、 D_n 与三組份聚合的方程式中的一样, 是与每个单体的浓度及相应的共聚合常数 γ_{ij} 有关的行列式子.

当 n 个单体共聚合时, 要計算共聚物的組成, 必須先知道从每个二組份聚合中求得的

$n(n-1)$ 个共聚合常数,而且測定的准确度應該比較高的。

多組份聚合的方程式實驗資料的驗證尚不够丰富, C. Walling 等^[5]研究过一个四組份聚合的實驗,还可以說明上述的推論是比較正确的(見表 2)。

表 2
(聚合温度为 60°C)

单 体	单体比量 (分子%)	聚合时间 (小时)	聚合物收率 (重量%)	共聚物組成(分子%)	
				实验分析	計算得出
苯乙烯	25.21	8.5	18.9	40.7	41.0
甲基丙烯酸甲酯	25.48			25.8	27.3
丙烯腈	25.40			25.8	24.8
偏二氯乙烯	23.91			8.0	6.9

縱觀以上的三組份及多組份聚合的动力学分析时,應該指出,在实际应用时尚难于用来計算在聚合过程中任意一阶段时的聚合物的組成,而只能适用于計算当聚合初期(即聚合物收率不高时)的聚合物的組成,这一点亦已由上述的實驗來說明,實驗表明,聚合物的收率是都在 20% 以下。分析其原因是由于上述的动力学分析都有其相当的局限性: (1) 方程式中 $[M]$ 是应用了单体原料的初始浓度; (2) 采用了稳恆状态的假定,而已知只有当在聚合初期时 $[M^*]$ 才是恆值; (3) 分析每步反应时忽略了在聚合后期的一系列复杂的反应,如支化交联等等。

为要探討在更高的聚合物收率时的聚合物組成,則必須按照二組份聚合的方法来将这些基本方程式进行积分,有很多学者进行了这类工作并得到了很复杂的表示式,但是当簡化以后又仅仅只能适用于聚合轉化率不高的情况之下,即当聚合物的組成是近似于聚合的初期的情况,所以也就没有重要的意义。关于这問題 I. Skeist^[7] 提出了一个較為方便而精确的統計方法。假設有 M_0 个分子的单体混合物进行多組份聚合,其中 $A_0, B_0, C_0, \dots, N_0$ 是已知的每个組份的克分子分率。当聚合掉 dM 个分子的原料混合物,其中設单体 A 在聚合物中是 $A_n dM$ 个分子。則与原料之量 $A_0 M_0$ 个分子比較的話,在未聚合掉的混合物中組份 A 的分子数目即剩下了 $(M_0 - dM)(A_0 - dA)$ 。

对于組份 A 的物料平衡是

$$A_0 M_0 - [(M_0 - dM)(A_0 - dA)] = A_n dM$$

解开上式, $dM dA$ 之值忽略不計,則得

$$A_0 dM + M_0 dA = A_n dM, \quad \text{或者} \quad \frac{dM}{M_0} = \frac{dA}{A_n - A_0}$$

积分上式,即得

$$\ln \frac{M}{M_0} = \int_{A_0}^A \frac{dA}{A_n - A_0} \quad (12)$$

式中: M ——在聚合到当时的单体数量(分子)

M_0 ——原料混合物的单体数量(分子)

A_n ——組份 A 在聚合物中的分子分率

A ——組份 A 在未聚合掉的单体混合物中的分子分率

如果有 N 个組份的話,就有 N 个如(12)式那样的方程式。聚合物組成的測定就可以按照以下的步驟: (1) 应用(11)式等微分方程式先算出轉化率不高时的聚合物的組成 ($A_{n1}, B_{n1}, C_{n1}, \dots, N_{n1}$), 因为在轉化率不高时該系列方程式还是适用的; (2) 然后由(12)式,以 $A, B, C, \dots, N$ 又作

为下一步計算聚合时的单体混合物的初始成份，依此逐步积分之。这样可以計算出統計的轉化率数值 (M/M_0)；也可以反过来根据轉化率来推算聚合物中各組份的分子分率 (A_n 、 B_n 、 C_n 、 $\cdots$ N_n)。这个方法的計算过程类似于多組份蒸馏中逐板計算气液二相平衡的方法。当計算时应当考虑到每次所选择的 dA 的范围要足够的小些，为了使 $A_n - A$ 的变化不大，就可以更为精确些。

多組份聚合的动力学的研究还涉及单体聚合的速率問題，А. Д. Абкин^[8] 曾以实验的数据表明，計算两个单体的共聚合速度时是可以根据其单独聚合时的速度的，这个結論可以推广至研究二个以上組份的共聚合的动力学問題，因为二組份聚合是多組份聚合范畴内的一种情况而已。

应该指出，目前对于多組份聚合的研究还是极不成熟，文献資料发表甚少，工业上亦还不能获得广泛的实际应用；虽然如此，多組份聚合这一高分子化学領域中的一个新的方向，由于其能够制得一系列具有重要的工艺性能的新型高分子化合物而定能得到足够的发展。

参 考 文 献

- [1] C. E. Lowry, G. W. Stanton: I. E. C. 1949, 41, 1, 146.
- [2] F. R. Mayo, C. Walling; Chem. Rev. 1950, 46, 2, 191.
- [3] S. L. Kapur; J. Sci. Ind. Research (India) 1948, 7, 477.
- [4] E. C. Chapin, G. E. Ham, R. G. Fordyce: J. A. C. S. 1948, 70, 538.
- [5] C. Walling, E. R. Briggs; J. A. C. S. 1945, 67, 1774.
- [6] T. Alfrey, G. Goldfinger; J. Chem. Phys. 1946, 14, 115.
- [7] I. Skeist; J. A. C. S. 1946, 68, 1781.
- [8] А. Д. Абкин; Д. А. Н. 1950, 75, 403.