

共 聚 合 反 应

馮 新 德

(一)

如果把二种烯类单体放在一起聚合,而得到的聚合物并不是各个单体各自聚合的混合物,而是包含着二种单体链节的新型聚合物,这种聚合物叫做**共聚物**,得到共聚物的聚合反应叫做**共聚合反应**^[1,2,3]. 因为聚合物的物理及机械性能决定于长链中单体链节的性能,相对数量以及排列方式,所以共聚合反应便具有非常重要的工业意义,因为可以借此改进聚合物性能来适应实际应用的需要. 丁二烯用苯乙烯共聚来改进它的抗张强度,用丙烯腈的共聚来改进它的耐油性,这是大家所熟悉的,再如:(1)聚苯乙烯的软化点在 80° 左右,如果与反丁烯二腈共聚,软化点可以提高到 $125-140^{\circ}$ ^[4]. (2)聚丙烯腈不易染色,如果与 $\sim 10\%$ 乙烯吡啶^[10] 共聚就容易用酸性染料染色,(3)聚丙烯腈不溶于一般溶剂无法纺丝,如果与氯乙烯或偏氯乙烯共聚^[5] 就能溶于丙酮.(4)聚乙烯,聚偏氯乙烯或者聚丙烯腈可以作为金属表面的涂层,能够耐溶剂,耐化学试剂又不透水,但是对金属的附着力不够好,如果与 $5-10\%$ 丙烯酸甲酯共聚,这问题就解决了.(5)聚偏氯乙烯不能耐光及热,容易放出 HCl 而变深色,如果与丙烯酸甲酯共聚^[6],就能增加它的稳定性,甲基丙烯酸甲酯与少量丙烯腈共聚合^[7] 可以使得不容易解聚而增加稳定性. 上面这些都是被研究得比较详尽的游离基共聚合反应,在离子型共聚合方面,工业应用中最最重要的一个例子便是丁基橡胶,它是由异丁烯与少量异戊二烯或丁二烯等双烯类单体由 Friedel-Crafts 催化剂在低温下共聚合的^[8],在定向聚合的领域里,最近也开始出现定向共聚合方面的研究. 据说将乙烯与丙烯进行定向共聚合所得产物^[9] 具有与天然橡胶一样好的抗张强度和弹性(不易永久变形),但是无论一般离子型共聚合以及定向共聚合(配位离子型共聚合)方面的研究,都还开始不久. 此外,最近获得成功的接枝聚合和镶嵌聚合,也都应该包括在广义的共聚合反应范围以内,可见共聚合反应的重要性以及它应用范围是十分宽广的;对这些反应进行深入研究,是具有重大而深远的意义.

(二)

在这几节里将着重谈一谈游离基共聚合反应。首先发现的问题是，并不是任何二个单体放在一起都能共聚合，例如苯乙烯与醋酸乙烯，它们自己都能够很好地聚合，但是却不能很好地共聚合^[11]。在另外一方面，一个自己不能聚合的烯类化合物却可以同另一个单体很好地共聚合，例如丁烯二酸酐^[12]或顺丁二烯二酸乙酯^[13]都能分别与苯乙烯共聚合；甚至二个自己都不能聚合的烯类化合物却可以顺利地共聚合在一起，例如：1,2-二苯基乙烯与丁烯二酸酐^[14]或者异丁烯与反丁烯二酸乙酯^[15]。可见单体的结构同它的共聚合本领是必定很有关系的。Staudinger (1939) 发现用 1:1 克分子量的二种单体，氯乙烯和醋酸乙烯来共聚合^[16]，所得到的共聚物的组成却不是 1:1 的单体键节比例，而且共聚物的组成跟着转化率的变化而变化着，开始所用单体的比例，也影响着共聚物的组成，所以情形是比较复杂的，可见研究共聚合反应的机构以及影响共聚物组成的各种因素是非常重要的。

Dostal^[17] (1936) 最早研究共聚合反应机构，提出四个键生长反应如下：



但是他并没有进一步设法解这四个公式，也没有设法用实验来证实这四个键生长反应。经过许多人的并没有成功的试探，后来由 Alfrey^[18]，Mayo^[19] 及 Wall^[20] (1944) 同时分别提出共聚合反应公式。从(1)，(4)及(2)，(3)分别得到：

$$-\frac{\partial[M_1]}{\partial t} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{\partial[M_2]}{\partial t} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \quad (6)$$

所以二种单体消失的速度比如下：

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]} \quad (7)$$

在稳态情况下，每一种游离基的浓度都保持一定。(1)，(3)二式并不改变游离基浓度，(2)是减少 $[M_1 \cdot]$ 增加 $[M_2 \cdot]$ ，而(4)是减少 $[M_2 \cdot]$ 增加 $[M_1 \cdot]$ ，所以在稳态情况下必定是：

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (8)$$

因此

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

将此代入(7)式即得

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\left[\frac{k_{11}}{k_{12}} \right] [M_1] + [M_2]}{\left[\frac{k_{22}}{k_{21}} \right] [M_2] + [M_1]} \quad (9)$$

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

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

或写成

$$\frac{\partial M_1}{\partial M_2} = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \right) \quad (10)$$

$\frac{\partial M_1}{\partial M_2}$ 就是 $\frac{-\partial M_1}{-\partial M_2}$, 也就是共聚物中两种单体链节的比例, 所以只要 M_1, M_2 , 二种单体浓度知道, r_1, r_2 二个常数知道, 那在这时候所生成的共聚物的组成就能知道, 其中 r_1 和 r_2 都是相对活度比, 可以叫做竞聚率。

可见共聚物的组成只依赖于 M_1, M_2 的相对浓度(浓度比)因此二种单体一起稀释应该对共聚物组成没有影响; 原则上不论整体共聚合或溶液共聚合都应该不变。至于乳液共聚合, 如果二个单体都不能算溶解于水相的, 那么共聚物的组成还应该和整体聚合一样, 但如果有一个单体能溶于水, 显然它的活度将由于溶解一部分单体于水而相应地减小, 因而也就能影响共聚合的组成。再看上列的方程式不涉及链引发或链终止的速度常数, 可见共聚物的组成与此无甚关系, 因而在游离基共聚合中, 不论用游离基引发, 热引发或者光引发, 甚至用 β -射线引发都不影响; 甚至离子型共聚合也可以应用这个方程式, 当然这种情况之下的 r_1, r_2 竞聚率的数值与游离基共聚合是很不相同的。

(三)

竞聚率的测定便成为首要解决的问题, 竞聚率的数据必需来自二种单体共聚合开始时的比例(配料克分子比)以及所得共聚物的组成(所含各单体链节的比例), 一般都要做二三种以上的不同配料比, 而且转化率要控制得很低, 一般总在 10% 以下, 共聚物的分离和分析对于结果出入很大, 所以需要特别注意, 共聚物必需与未反应单体以及引发剂等很好分离, 一般用溶剂与沉淀剂反复溶解与沉淀三次, 然后干至衡重或者用溶剂冻干法^[21]。共聚物的组成可用精确的元素分析法, 功能团分析法(例如聚乙酸乙烯中的酯基)以及光谱分析法^[22]。兹将三种测定竞聚率方法简单介绍如下。

一、曲线法或曲线误差法 首先从共聚合方程式来考察一下共聚物组成与 r_1, r_2 之间的几种关系, 要 $\sim M_1$ 很好地与 M_2 共聚合, 必需 $k_{11} < k_{12}$, 因此要 $r_1 < 1$, 同例要 $\sim M_2$ 与 M_1 很好地共聚合, 要 $r_2 < 1$, 所以如果 $r > 1$, 表示不利于共聚合。例如苯乙烯(M_1)与甲基丙烯酸甲酯(M_2) 在 60° 共聚合所得 r_1, r_2 分别为 0.52 与 0.46^[23], 这就说明每一种单体的游离基(活性链)与另一种单体的共聚合要比同它自己单体快一倍, 所以能够很好地共聚合。如果每一个单体的游离基 $\sim M_1^{\cdot}$ 或 $\sim M_2^{\cdot}$, 对于二个单体的活性比一样, 那就是 $r_1 r_2 = 1$ 。代入共聚合公式得到

$$\frac{\partial M_1}{\partial M_2} = r_1 \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \quad (11)$$

这就是配料比与共聚物组成比成为简单比例, 相似于液体蒸气曲线, 可以叫做“理想”共聚合, 如果将配料中 M_1 克分子% 与共聚物中 M_1 克分子% 作图, 得到各种可能曲线如图 1 所示。

如果 $r_1 = r_2$, 那么这些对称曲线将通过对角线($r_1 = r_2 = 1$)的中心, 在图 2 中可见。当 $r_1 = r_2 > 1$ (见曲线 A, $r_1 = 5, r_2 = 5$), 显然不能很好地共聚合, 结果只能得到二种聚合物的混合物, 事实上还没有从实验中发现过这样的例子, 根据所有实验数据, 一般 $r_1 r_2$ 乘积都是等于或小于 1; 当 $r_1 = r_2 < 1$, 见曲线 B ($r_1 = r_2 = 0.5$) 及曲线 D ($r_1 = r_2 = 0.01$), 当 $r_1 r_2$

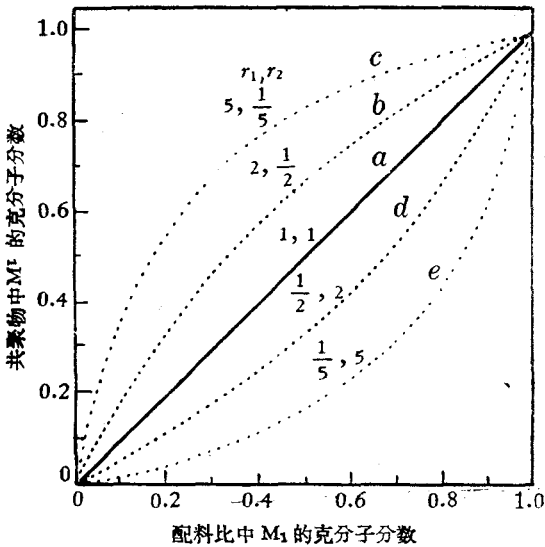


图 1 “理想”共聚合的配料比与共聚合组成的关系;所示数字系不同 r_1 值($r_1 r_2 = 1$)。

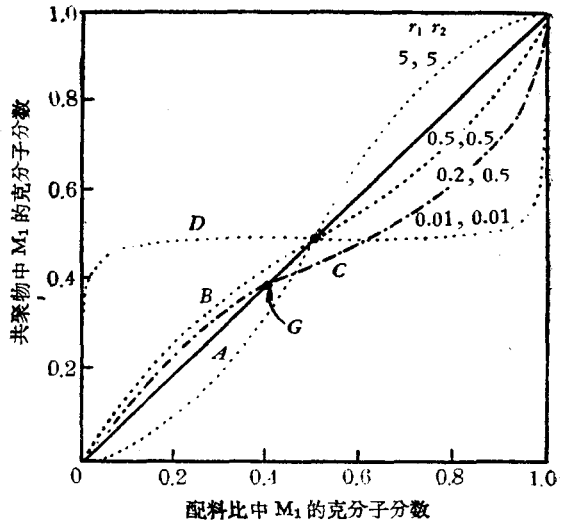


图 2 交替共聚合与恒比共聚合的配料比与共聚合组成的关系。

乘积越小的时候,那么,也就是 r_1 及 r_2 的数值越小,越有利于共聚, $\sim\sim M_1$ 加上 M_2 以及 $\sim\sim M_2$ 加上 M_1 的可能性越大,所谓交替共聚合的倾向也越大,见曲线 D , 几乎不论配料比多少,共聚物的组成总是 1:1, 总是得到这样 $\sim\sim M_1-M_2-M_1\sim\sim$ 的交替共聚物。当 $r_2 < 1$, 而 $r_1 = 0$ 的时候如图 5 曲线 h ($r_1 = 0, r_2 = 0.5$), 显然也能得到极大程度的交替共聚物, 如果 $r_1 = 0$, $r_2 > 1$ 那么 $r_1 r_2$ 乘积也等于零, 如图 5 曲线 f ($r_1 = 0, r_2 = 5$), 交替效应显然没有前例 (曲线 h) 好。上面的曲线 B 和 D , 都经过对角线中心, 也就是说当配料比 1:1 时, 共聚物组成也是 1:1, 在曲线 C 中, 它和对角线交叉在 G , 当配料比为 G 时则共聚物组成也是 G , 这都叫做恒比共聚合。将共聚合公式中 $\partial M_1 / \partial M_2 = M_1 / M_2$ 即成

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (12)$$

这便是恒比共聚合时的配料比 r_1, r_2 都必需是正的, 因此要有恒比共聚合, r_1 及 r_2 要就都大于

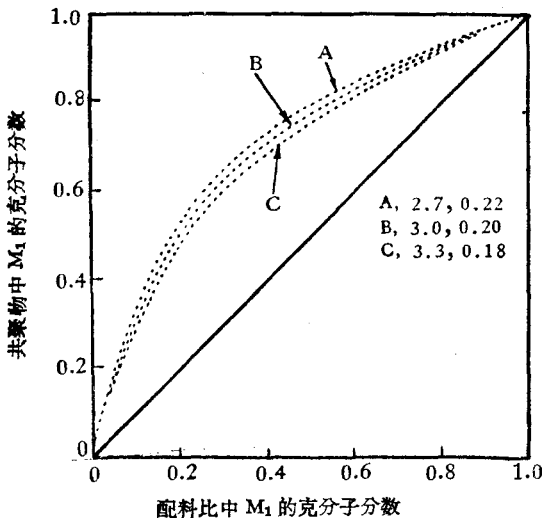


图 3

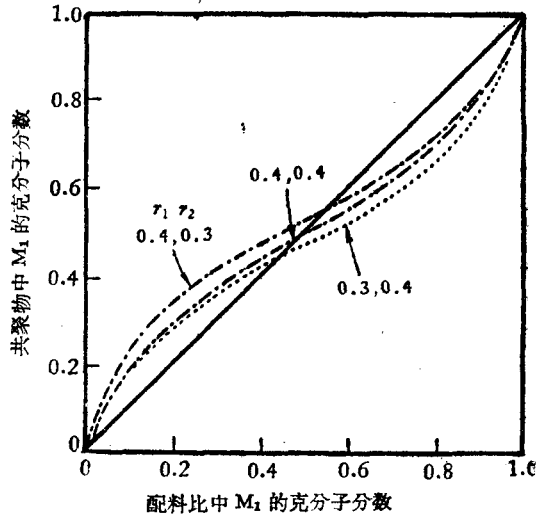


图 4

1, 要就都小于 1, 显然前者并不能共聚合, 所以事实上只有后者才有实现恒比共聚合的条件。知道了上述这些曲线的基本类型后, 然后将实验所得数据, 配料比与共聚物组成至少三点以上连成曲线, 用试误差法从共聚合方程式中寻求这条曲线的 r_1 及 r_2 数据, 显然这是比较费事的, 从上面图 3 可见 r_1 的数据相差 ± 0.3 , 曲线三条都很接近。

从上面图 4 可见当 r_2 从 0.4 改变为 0.3 时, 主要影响曲线的前半段, 当 r_1 从 0.4 改变为 0.3 时, 则影响后半段; 倒过来说属于前半段 ($M_1/M_2 < 0.5$) 的实验分析数据的正确与否很影响 r_2 的数值, 属于后半段的数据很影响 r_1 的数值。

再从下面图 5 可见曲线前端的坡度接近于 $1/r_2$, 由此可得 r_2 数值; 从曲线末端的坡度接近于 $1/r_1$, 由此可得 r_1 数值。

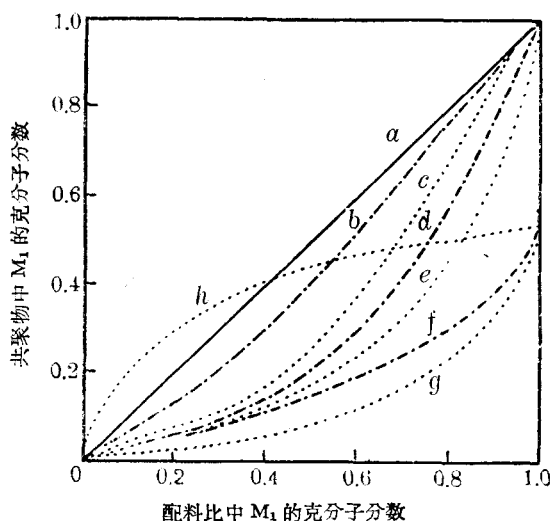


图 5

- | | | |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| a. $r_1 = 1, r_2 = 1$ | d. $r_1 = 0.5, r_2 = 5$ | g. $r_1 = 0, r_2 = 10$ |
| b. $r_1 = 1, r_2 = 2$ | e. $r_1 = 0.2, r_2 = 5$ | h. $r_1 = 0, r_2 = 0.5$ |
| c. $r_1 = 1, r_2 = 5$ | f. $r_1 = 0, r_2 = 5$ | |

因而如果曲线两端, 也就是 M_1/M_2 值很小或接近于 1 时的分析数据准确, 便很容易得出 r_1 及 r_2 数值, 但是事实上在这两端情况下, 往往很不容易得到足够精确的分析数据。曲线法一般总要做 6 个以上的不同配料比的样品才行。

二、直线法或直线交叉法 Mayo^[22] 将共聚合公式改写为:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right] \quad (12)$$

其中 $m_2/m_1 = \partial M_1 / \partial M_2$ 就是共聚物组成, 说明 r_2 与 r_1 之间有着直线关系, 每一对单体的共聚合数据就能化成代表 r_2, r_1 的直线方程式, 也就能以 r_1 及 r_2 个别为纵横坐标画成一条直线; 那末不同配料比的共聚合数据就能画成好几条直线, 从这些直线的交叉区 (理论上应该交于一点) 便能得到 r_1 及 r_2 的数值; 交叉区的大小也表示实验误差的大小。例如苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的六对数据如下图 6 所示^[22]。

这个方法还能够应用于转化率较大的时候, 如果将共聚合方程式积分可得到

$$\log \frac{M_1}{M_1'} = \frac{r_2}{1 - r_2} \log \frac{M_1^0 M_2}{M_2^0 M_1} - \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(1 - r_1)} \log \frac{(r_1 - 1) \frac{M_2}{M_1} - r_2 + 1}{(r_1 - 1) \frac{M_2^0}{M_1^0} - r_2 + 1} \quad (13)$$

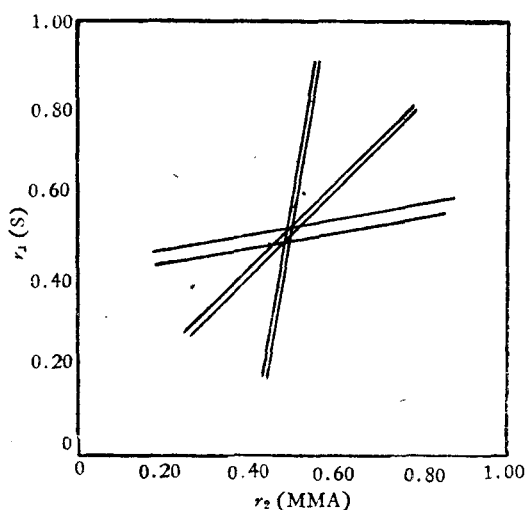


图 6

再从排成下式

$$r_2 = \frac{\log \frac{M_2^0}{M_2} - \left[\frac{1}{P} \log \frac{(1-P)(M_1/M_2)}{(1-P)(M_1^0/M_2^0)} \right]}{\log \frac{M_1^0}{M_1} + \left[\log \frac{(1-P)(M_1/M_2)}{(1-P)(M_1^0/M_2^0)} \right]} \quad (14)$$

其中 $P = (1 - r_1)/(1 - r_2)$ (14a), M_1^0 及 M_2^0 分别为二种单体开始克分子浓度, 而 M_1 及 M_2 分别为聚合停止时所剩二种单体的克分子浓度; 当计算时, 将 M_1^0 , M_2^0 , M_1 及 M_2 的数据代入公式, 用试误差法假定正或负的 P 值代入(14)式使所得 r_2 各数值的范围大致包括它的竞聚率数值在内, 然后再应用(15)式得到 r_1 各数值, 将此画成一直线也如图 6 一般; 如此将各个配料比逐次画成三条以上直线, 交叉区即 r_1 及 r_2 竞聚率的数值. 也可以将近似值 P 与 r_2 作图, 画成二条以上直线从交叉区得到 P 及 r_2 值, 然后用(14a)式算出 r_1 值, 可以略为简单^[48].

三、Fineman 和 Ross^[24] 法或叫简易法 将共聚合方程式中 $\partial M_1/\partial M_2$ 代之以 ρ , M_1/M_2 代之以 R , 则得下式

$$\rho = R \left(\frac{r_1 R + 1}{r_2 + R} \right) \quad (15)$$

$$\therefore r_2 + R = \frac{R}{\rho} (r_1 R + 1) = \frac{r_1 R^2}{\rho} + \frac{R}{\rho} \quad (16)$$

$$\therefore \left(R - \frac{R}{\rho} \right) = \frac{R^2}{\rho} r_1 - r_2 \quad (17)$$

$$\text{即} \quad \left(R - \frac{R}{\rho} \right) - \frac{R^2}{\rho} r_1 + r_2 = 0 \quad (18)$$

如果以 $\left(R - \frac{R}{\rho} \right)$ 与 R^2/ρ 作坐标, 将各对共聚合分析数据代入(18)式作图, 则截距即 $-r_2$, 而坡度即 r_1 如下面图 7A 所示.

如将(17)式乘以 ρ/R^2 , 即得(19)式如下:

$$\frac{\rho}{R^2} \left(R - \frac{R}{\rho} \right) = r_1 - \frac{\rho}{R^2} r_2^2 \quad (19)$$

即

$$\frac{\rho}{R} - \frac{1}{R} = \frac{e-1}{R} = r_1 - \frac{\rho}{R^2} r_2$$

∴

$$\left(\frac{\rho-1}{R} \right) + \frac{e}{R^2} r_2 - r_1 = 0 \quad (20)$$

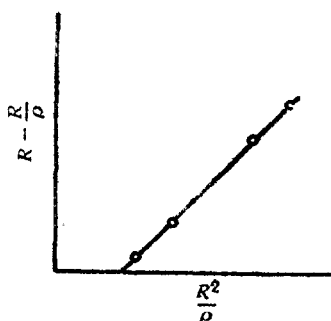


图 7 A

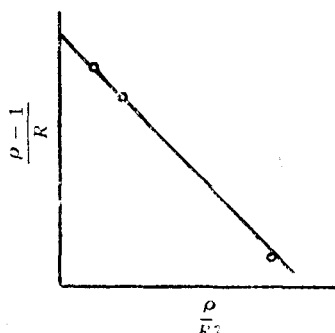


图 7 B

如果以 $(\rho-1)/R$ 与 ρ/R^2 作坐标, 将各对共聚合分析数据代入(20)式作图, 如 7B, 则截距即 r_1 , 而坡度即 $-r_2$; 曾经用乙基丙烯酸甲酯与偏氯乙烯^[25] 共聚合的数据作比较如下

$$r_1 = 2.2, \quad r_2 = 0.35,$$

曲线法

$$r_1 = 2.04 \pm 0.12, \quad r_2 = 0.28 \pm 0.08,$$

直线法

$$r_1 = 2.10, \quad r_2 = 0.30,$$

简易法

所以这方法是简易而正确, 当然这方法也只能用于转化率低时的数据。

(四)

竞聚率对于这二个单体来说是常数, 所以从配料比就可以预测低转化率时的共聚物的组成; 但是需要注意的是温度以及溶剂对竞聚率还是有一定影响的。先谈温度的影响: r_1 是 k_{11}/k_{12} , 而 k_{11} 及 k_{12} 都是链生长速度常数, 按照碰撞理论, 温度对它们的关系分别如下:

$$k_{11} = P_{11} z_{11} e^{-E_{11}/RT} \quad (21)$$

$$k_{12} = P_{12} z_{12} e^{-E_{12}/RT} \quad (22)$$

$$\therefore r_1 = \frac{P_{11} z_{11}}{P_{12} z_{12}} e^{-(E_{11}-E_{12})/RT} \quad (23)$$

在这二个反应中除了有较大空间阻碍情况以外 Pz 可以作为不变, 因此这个不受温度影响的項目可以消除而得到下式

表 1

单 体	温 度	
	60°	131°
1. 苯乙烯—— 甲基丙烯酸甲酯	$R_1=0.52$ $R_2=0.46$	$R_1=0.59$ $R_2=0.54$
2. 苯乙烯—— 反丁烯二酸二乙酯	$R_1=0.30$ $R_2=0.07$	$R_1=0.40$ $R_2=0.09$
3. 苯乙烯—— 顺丁烯二酸二乙酯	$R_1=6.52$	$R_1=5.48$

$$r_1 = e^{-(E_{11}-E_{12})/RT} \quad (24)$$

因此 $\log r_1$ 与 $1/T$ 作图得到直线关系, 所以可以预测不同温度下的 r_1 数值, 一般说来这直线的坡度很小, 也就是说温度的影响是有的, 但并不大, 如果单体的空间阻碍较大, 则影响亦较大, 兹将几个数据^[26] 列于表 1 以作比较。不同溶剂对于游离基共聚合的竞聚率

的影响,一般說来是很小的,例如苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯分别在甲醇,苯,及乙腈中共聚合^[26], 甲醇对共聚物不溶,所以是沉淀聚合,乙腈的极性显然比苯高,但是都得到一样的竞聚率,只有个别的例子^[27]溶剂能够影响竞聚率。在乳液共聚合时,如果二个单体都不是很溶于水,那末所得竞聚率与整体共聚合的一样,但如果有一个单体較溶于水,那末它进入共聚合的活度便因此較小,例如苯乙烯与丙烯腈的共聚合^[28]曲綫如下所示。

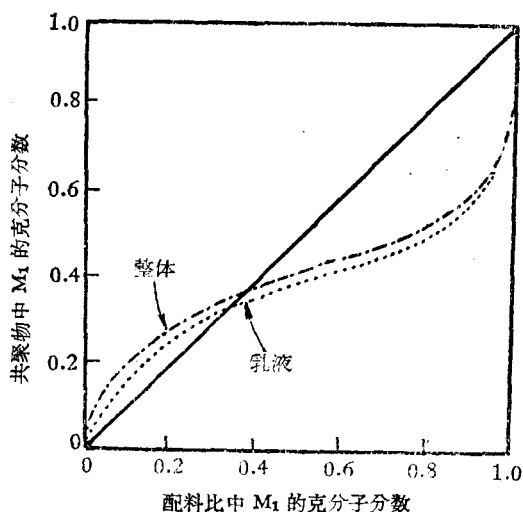


图 8

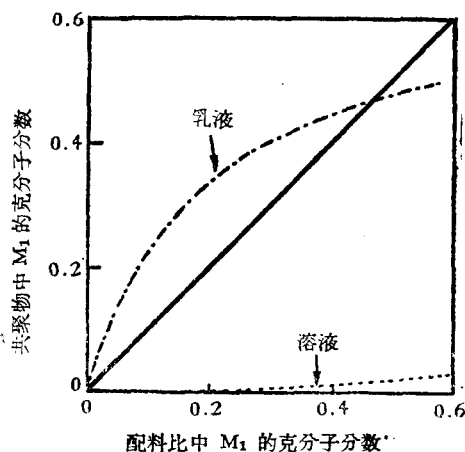


图 9

可見乳液共聚合的曲綫要稍稍低一点,乃是一部分丙烯腈溶于水因而活度低,成为共聚合的組成也較小。如果将苯乙烯与乙炔基丁二酸(itaconic acid)(M_1)共聚合^[29], 那末溶液共聚合与乳液共聚合的結果就很不相同如图 9 所示。因为乙炔基丁二酸很溶于水,所以进入共聚物組成的活度大为减小,至于珠状共聚合,也和乳液共聚合一样,只要单体不溶于水,則所得竞聚率不变,否則溶于水的单体进入共聚物組成的活度便减小。

(五)

不同单体具有很不相同的竞聚率,显然单体結構是具有根本性关系的,那末单体竞聚率是否也受到游离基(活性鏈)的結構的影响呢? 要是沒有影响的話,那末 r_1 与 r_2 的乘积都应该等于 1, 因为 k_{11}/k_{12} 似乎应该等于 k_{21}/k_{22} , 事实上除了“理想”共聚合以外都不等于 1, 而且有很多的例子近于零。所以說游离基的結構也同样影响竞聚率,这一点也是早先研究游离基对双鍵的加成反应时所注意得不够的^[30], 所以总起来說影响竞聚率的主要有三方面的因素,一是游离基的稳定性,二是空間因素,三是极性因素。以及根据这些数据企图得出規律主要有二方面,一是 Mayo 的交替效应,一是 Alfrey-Price 公式或叫 Qe 因素。

单体的相对活度 将竞聚率的倒数也就是 $\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$ 作为 M_2 的相对活度或相对活性, 例如丁二烯(M_1)与丙烯腈是(M_2)的共聚合数据得 $r_1 = 0.33$ 及 $r_2 = 0.20$, 那末 $\frac{1}{r_1} = 3$ 就是丙烯腈(M_2)的相对活度, 而 $\frac{1}{r_2} = 5$ 就是丁二烯(M_1)的相对活度。茲将几种主要单体与不同游离基(活性鏈)作用的相对活度列入表 2。

表 2^[30] (溫度~60°)

单 体	游 离 基 (活 性 鏈)										
	1. 丁二烯	2. 苯乙烯	3. 乙酸乙烯	4. 氯乙烯	5. MMA	6. 偏氯乙烯	7. MA	8. MAN	9. 丙烯腈	10. DEF	11. 丁烯酸酐
1. 氯丁二烯	16	19			12		12		22	40	
2. 丁二烯	(1.0)	1.3			4.0	>20	20	25	20		
3. 苯乙烯	0.7	(1.0)	>50	30	2.2	12	5.5	6	20	14	>100
4. MMA	1.3	1.9	70		(1.0)	4		1.5	5.5		50
5. MAN	28	4	>50		1.5			(1.0)			
6. 丙烯腈	3	2.4	18	>15	0.74	2.7			(1.0)		
7. MA	1.3	1.3	5	12		1.0	(1.0)				
8. 偏氯乙烯	0.5	0.54	>30	5	0.4	(1.0)	1.2		1.1	22	
9. 氯乙烯		0.05	3.5	(1.0)	0.07	0.5	0.11		0.3	2.1	120
10. 乙酸乙烯		0.02	(1.0)	0.5	0.05	0.25	0.11	0.08	0.2	2.3	300
11. 乙基乙烯醚		0.01	0.3	0.5		0.3	0.3		0.2		
12. 丁烯酸酐		>20	18	3.5	0.15	0.1	0.36		0.16		(1.0)
13. DEF		3.3	90	8		0.08			0.12	(1.0)	
14. DEM		0.17	6	1.3	0.05	0.025			0.08		

* MMA 甲基丙烯酸甲酯

MA 丙烯酸甲酯

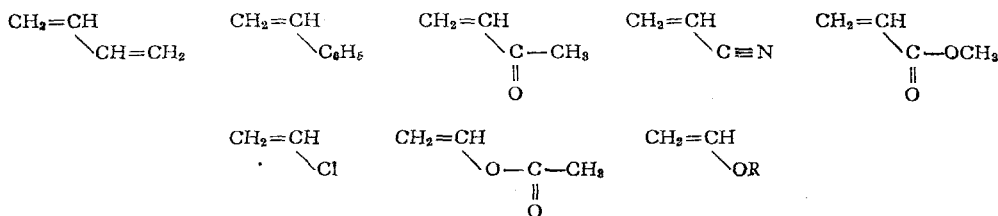
DEM 順丁烯酸二乙酯

MAN 甲基丙烯腈

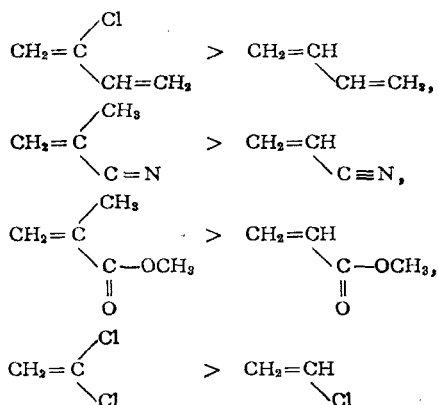
DEF 反丁烯酸二乙酯

从上表可以比較各种单体对某一个标准游离基的相对活度,但是上表并不能用来比較不同游离基对某一个单体的相对活度,因为比較 $\frac{k_{12}}{k_{11}}, \frac{k_{22}}{k_{22}}, \frac{k_{32}}{k_{33}}, \frac{k_{42}}{k_{44}} \dots$ 是并不能說明問題的. 上表的

排列基本上就按照单体的相对活度,所以从取代基的不同而影响单体相对活度有着下列的次序(按照相对活度逐渐降低来排列):



显然上表中 1, 1-二取代基的影响,都使得相应 1-取代单体的活度增大,所以是



一、游离基的稳定性 如果要比較不同游离基对同一单体的相对活性就必需从聚合反应的鏈生长速度来获得数据, 因为 $k_p = k_{11}$ 而 $k_{12} = \frac{k_{11}}{r_1}$, 由此而得到下表:

表 3 不同游离基(活性鏈)的相对活性(60°)

单 体 \ 游离基	S·	MMA·	MA·	VA·
S	145	1520	11500	~200000
MMA	278	705	—	~140000
MA	194	—	2090	11500
VA	3	35	230	2300

註: S·, MMA·, MA·, VA· 分别为苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸甲酯, 乙酸乙烯的游离基。

对于上列任何一个单体來說 VA· 的活性最大, 甚至要比 S· 大 1000 倍, 它們的次序是 $VA· > MA· > MMA· > S·$; 上列四种单体对于任何一个游离基來說都是 S 的活性最大, 甚至要比 VA 大 50—100 倍。显然在苯乙烯(S)分子中苯环与乙烯基有着很好的共軛关系, 可以設想由苯乙烯形成的游离基(S·)有着最大的稳定性如下。

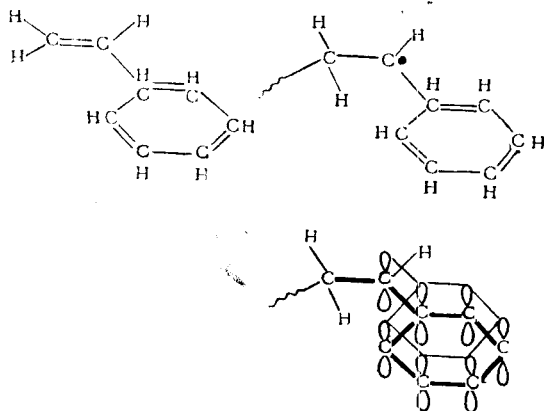
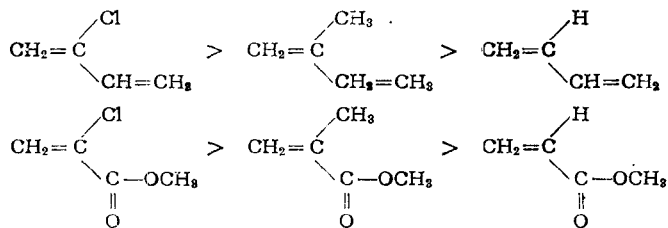


图 10

由乙酸乙烯形成的游离基(VA·)将具有最小的稳定性, 它們的次序是 $S· > MMA· > MA· > VA·$ 可見单体的相对活性($S > MMA > MA > VA$)正与它的相应的游离基的活性相反, 相对活性最大的单体形成活性最小的游离基, 相对活性最小的单体形成活性最大的游离基。我們劈开其他因素不談, 也可以說这个单体的相对活性之所以大就因为可以从它形成稳定性大(活性小)的游离基, 那个单体的相对活性之所以小, 就因为可以从它形成稳定性小(活性大)的游离基。因此进攻的游离基(活性鏈)的稳定性以及将要形成的游离基的稳定性便成鏈生长也是共聚合反应的关键因素。从另一方面來說, 由于对共聚合反应的研究能够得到游离基化学也是有机化学中十分重要的关于各种复杂游离基相对稳定性的数据。这个数据可以与用鏈轉移反应得到的数据核对。前面所述 1,1-二取代烯类单体的相对活性都要較大, 有如下列次序^[28,31]:



α -甲基取代后之所以增加活度,主要是因为可以由于得到更稳定的游离基,至于 α -氯代基之所以增加活度更大,那末除了因为更增加游离基的稳定性以外,极性因素将是另外一方面的因素。

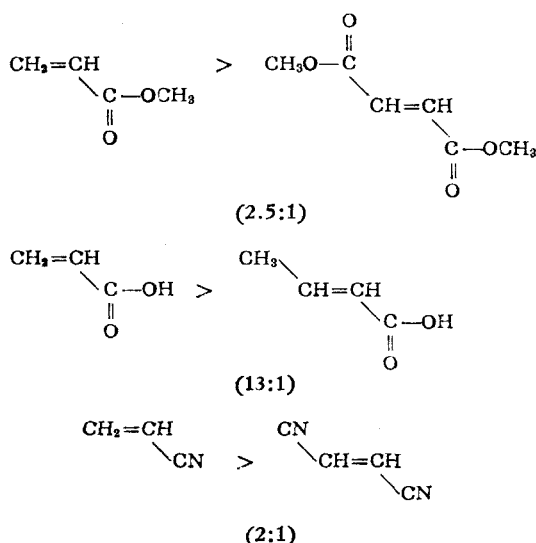
二、空間因素 空間因素特出地影响鏈生长或共聚合反应主要表现在二个方面,一是 1,1-二取代烯类单体与 1,2-二取代烯类单体的比較,二是 1,2-二取代烯类单体的順式与

反式的比較, Marvel (1943)最先发现这个问题^[31]。先看表 4 所示不同氯代烯类的相对活度^[32,33]; 在氯乙烯的分子中, 1-位置上增加一个氯原子可以增加活度 3—10 倍。已如前述,如果氯原子加在 2-位置上,那末将减低活度 2—20 倍,这样的减低并不一定要氯原

表 4 ($\sim 60^\circ$)

单 体	游离基	AN.	VA.	S.
氯 乙 烯		1.0	1.0	1.0
偏 氯 乙 烯		3.6	>10	9.2
順-1,2-二氯乙 烯		—	0.05	0.03
反-1,2-二氯乙 烯		—	0.3	0.46
三 氯 乙 烯		0.05	0.45	1.0
四 氯 乙 烯		0.007	0.04	0.09

子,其他 2-取代基都能如此;例如下列单体对 S $\cdot$ 的活度是:



为什么 1,1-二取代与 1,2-二取代有这样大的区别呢?前面已经說过使得 1,1-二取代增加活度的主要原因是游离基的稳定性增大,而 1,2-二取代对游离基的稳定性基本上沒有影响,因此可以說使得 1,2-二取代减低活度的主要原因是空間阻碍;似乎是出乎意料的 1,1-二取代的空間阻碍反而沒有 1,2-二取代的空間阻碍大,这可以 11 图說明。在 1,2-二取代情况下,11 图中游离基与单体进行作用时的位置看来, a, b 之間一个是 H, 一个是 X; f, g 之間也是一个 H 和一个 X; 因此这挤得比較近四个位置中有二个占空間較大的 X 时显然使作用进行困难,所以 1,2-二取代单体很难自行聚合;如果与 S $\cdot$ 或其他一般活性鏈共聚合时,則 a, b 都是 H 只 f, g 之間有一个 X, 因此空間阻碍仍然有,但是較小,可以共聚合,但活性低;但如果 1,1-二取代情况,那么在头尾相连的过程中, a, b, f, g 四个位置倒都是 H, 而对空間阻碍基本上无甚影响的 d, e, h, i 都是 X 而已,因此沒有因空間因素而产生阻碍的理由,故而容易自己聚合也容易共聚合。

从上表可見 1, 2-二取代中順式比反式的活度低。 其中主要的原因还是空間因素。 茲將順式与反式的不同活度列于表 5^[30]。

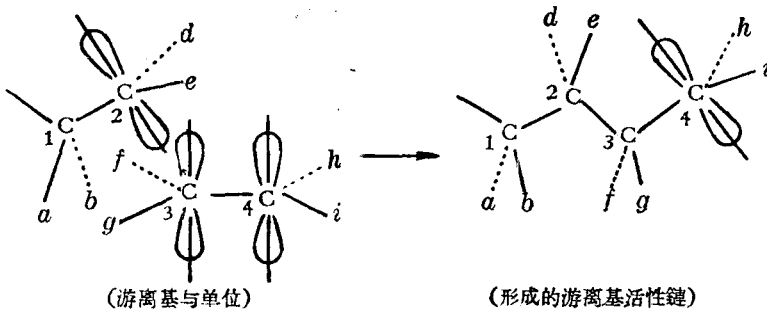


图 11

表 5

RCH=CHR'	M·	反式 順式 活度比	較不穩定的单体	順 式 結 构
1) $R=COOC_2H_5$ $R'=COOC_2H_5$	S·	21	順 式	非 平 面
2) $R=COOCH_3$ $R'=COOCH_3$	S·	20—40	順 式	非 平 面
3) $R=COOC_2H_5$ $R'=COOH$	S·	~1	順 式	平 面
4) $R=CN$ $R'=CN$	S·	~1	順 式	平 面
5) $R=Cl$ $R'=Cl$	S·	6	反 式	平 面
6) $R=Cl$ $R'=Cl$	VA·	6.5	反 式	平 面
7) $R=C_6H_5$ $R'=C_6H_5$	VA·	15	順 式	非 平 面
8) $R=C_6H_5$ $R'=C_6H_5$	順 丁 烯 酸 酐	1.5—2	順 式	非 平 面

从上表 1, 2, 7, 8 的例子可見順式与反式单体的結構有基本之不同之点, 反式可以平面而順式不能, 如下图:

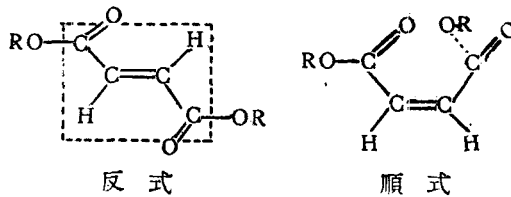
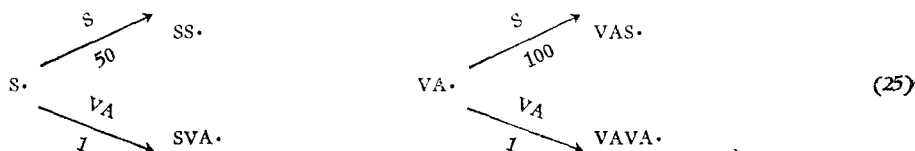


图 12

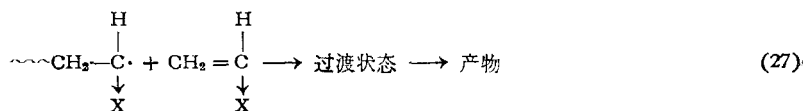
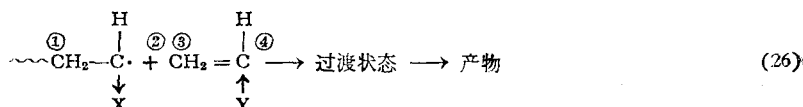
上图順式中 $\cdots OR$ 表示不能与双鍵在同一平面上, 因而游离基(活性鏈)不能順利地打开双鍵进行鏈生长(共聚合), 即使順式的自由能比反式大。 因此在 3, 4 的例子中, 順式結構可以平面的話, 它們的反式与順式的活度比就接近 1。 至于 5, 6 的例子, 根据 1, 2-二氯乙烯的平衡体系中順式比反式多 3.5 倍, 所以是反式的自由能比順式大, 因而說反式較不穩定, 易与游离基反应, 但它們的活度比却是 6—6.5 倍, 因此可知它們之間活化能相差比它們之間自由能还要大。 其他的例子, 如 2, 6-二取代苯乙烯^[35, 36]既不能聚合也很困难进行共聚合, 主要原因也就是空間阻碍不能呈平面結構不利于游离基的打开双鍵。 由于氟原子非常小, 很可以了解四氟乙

烯能够共聚合与聚合,甚至比乙烯要容易^[37,38],而 1, 1-二氯 2,2-二氟乙烯对 VA· 的活性要比偏氯乙烯大 1.6 倍^[39]。

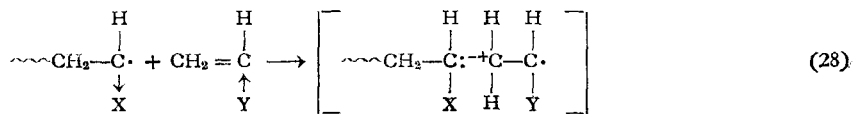
三、极性因素与交替效应 极性因素特出地表现在共聚合反应中的交替效应。我們知道苯乙烯(S)不能与乙酸乙烯(VA)很好地共聚合,从它们的竞聚率来看 $r_1 = 55 \pm 10$, $r_2 = 0.01 \pm 0.01$ ($M_1 = S$, $M_2 = VA$) 或者从表 3 可见 S· 对 S 比对 VA 大 ~ 50 倍;而 VA· 对 S 比对 VA 大 ~ 100 倍,所以主要是 S 的聚合。



也可以說 VA 与 S 終是活性低得很多。但是我們又知道順丁烯酸酐(MaA)可以順利地和 S 或者 VA 共聚合,并且也知道 S 和 VA 分別对于順丁烯酸酐游离基(MaA·)都很活泼;假如前面的解释主要归之于 S· 或 SS· 或 VAS· 的稳定性远比 VA· 或 SVA· 或者 VAVA· 大,那末現在 VA 对于游离基(MaA·)为何都能具有很大活性呢? 再进一步看, S 与 MaA 共聚合的竞聚率分别为 $r_1 = 0.04 \pm 0.01$, $r_2 = 0$ ($M_1 = S$, $M_2 = MaA$), 从 r_1 可知 S· 对 MaA 要比 S 的活性大 ~ 20 倍,这又如何解释呢? 关于这方面 Price (1946)^[40]首先提出极性因素影响共聚合反应的看法,随后 Bartlett^[41], Nozaki 以及 Alfrey^[42]支持并发展了这方面的理論。一个带有正性基(給电子基)的烯类单体往往容易同一个带有負性基(吸电子基)的烯类单体共聚合,我們必需注意鏈生长阶段时游离基与单体作用先形成的过渡状态,由正性基(或負性基)极化的单体双键与由負性基(或正性基)极化的游离基所形成的过渡状态要比由負性基(或正性基)极化的单体双键与負性基(或正性基)极化的游离基形成的过渡状态来得稳定,因此容易加成而进行鏈生长。

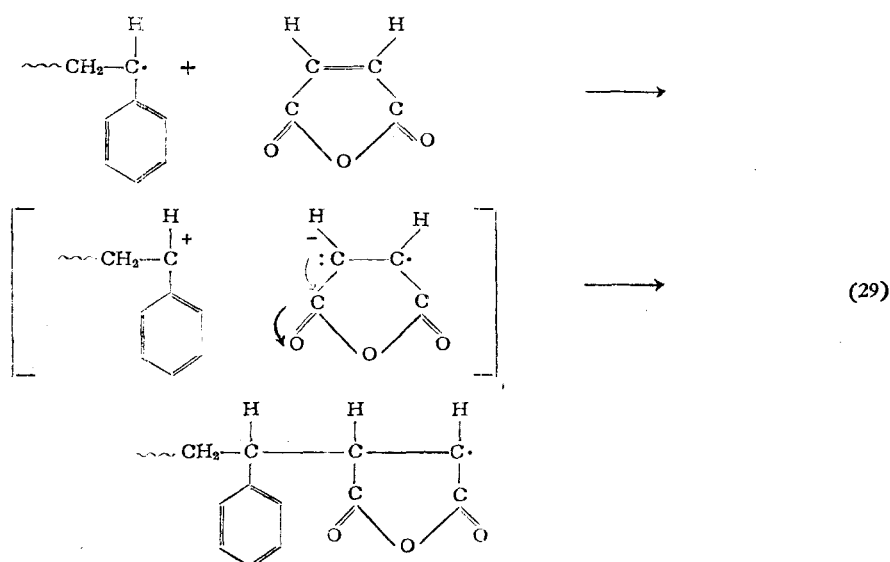


X 是負性基, Y 是正性基。要形成产物,則 C② 与 C③ 之間必需形成共价键,而过渡状态的稳定性将有利于形成产物;由于 C④ 上的 Y 的給电子性使得 C③ 有条件給出一个电子,以及由于 C② 上的 X 的吸电子性使得 C② 有条件吸收一个电子,而致形成较为稳定的过渡状态如下:



如果 C② 与 C③ 上的电負性相近,那末过渡状态中 2—3 键的稳定性将要較低,也就是使得这个中間状态具有較大的能量而不稳定。可見順丁烯酸酐的游离基由于強負性基的影响成为一个可以接受电子的游离基,而乙酸乙烯分子中酯基的影响显然是属于給电子性的,因此就与 (26) 式所示有利于形成过渡状态 (28); 苯乙烯分子中苯基由于共軛效应而也使得 C③ 有条件給出电子,所以也易与 MaA· 形成 (28) 式过渡状态;那末也同样可以解释 S· 与 MaA 及 S 的反

应, $S\cdot$ 由于苯基的共轭效应而成为可以给出电子的游离基; MaA 由于负性基并且也有共轭体系而有条件接受电子形成稳定过渡状态如下:



所以比 $S\cdot$ 与 S 要来得有利。

Mayo^[43] (1948) 将一系列的竞聚率乘积 r_1r_2 按次排列成表来说明共聚合反应的交替效应, 所谓交替效应, 就是共聚物的组成尽量由 M_1 及 M_2 二种单体交替排列而成, 最好成为 $\sim M_1-M_2-M_1-M_2 \sim$. 如果 $r_1 < 1$ 而 $r_2 = 0$ 就是最好的交替条件, 因此认为交替效应的倾向可以用 r_1r_2 乘积来衡量. 当 $r_1r_2 \cong 1$, 便是理想共聚合; 当 $r_1r_2 \ll 1$ 而又 $r_1r_2 \cong 0$ 不论配料比总得到交替共聚合的排列. 而一般共聚合, 例如 $S-MMA$ 则 $r_1r_2 = 0.26$, $AN-MMA$ 则 $r_1r_2 = 0.24$. 兹将表示交替效应的 r_1r_2 列入表 6. r_1r_2 乘积越向左越小, 结果单体便排成为越左则取代基越是正性基, 越右则取代基越是负性基, 二个单体相隔越大则它们的 r_1r_2 乘积越小, 越具有交替共聚合的倾向. 可见 MaA 也是可以与 $\alpha-MS$ 交替共聚合的, 并且当 $-OCH_3$, $-CH_3$, 或 $-N(CH_3)_2$ 引入 $\alpha-MS$ 对位^[44], 则 MaA 和这些单体的活度比与 $\alpha-MS$ 作用要增大; 当 $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-F$, $-CN$ 引入 $\alpha-MS$ 对位, 则作用减小. 显然作为 $MaA\cdot$ 来要求, 这个单体具有给电子基则利于作用, 具有吸电子基则反之; 也可以理解为什么偏氧乙烯是不能与 MaA ^[45] 共聚合的, 因为它具有二个强负性基. 丙烯醇可以同丙烯腈 (M_1) 共聚合^[46], $r_1 = 3.96 \pm 0.53$, $r_2 = 0.11 \pm 0.10$, 也可以同丙烯酸胺 (M_1) 共聚合^[47] $r_1 = 6.15 \pm 0.05$, $r_2 = 0.05 \pm 0.01$, 并且用硷性水解的方法来证明共聚物结构中有着很好的交替效应的效果, 也同样的证明丙烯酸胺与乙酸乙酯共聚物的交替效应. 显然丙烯醇是属于具有正性基的, 所以能够与这些单体共聚合具有一定交替效应的倾向, 但如果将丙烯醇改为丙烯胺盐 $CH_2=CH-CH_2-NH_3Cl$ (馮新德、沈希琳: 未发表工作), 那末正性基的性质由于受胺离子是正电荷而大大改变, 因此它与丙烯腈 (M_1) 共聚合的竞聚率也有很大改变, $r_1 = 1.2$, $r_2 = 0.5$, 成为一般共聚合. 上面这些交替效应主要说明共聚合反应中极性因素的影响, 也就是游离基反应中的极性因素影响. 二个单体的极性相差大, 它们之间的交替效应的倾向也就大, 在这种情况下, 游离基的稳定性往往成为次要的因素, 也有这种特殊情况, 二个极性相差很大单体不能发生交替效应而是各自聚合, 例如偏氧乙烯与乙烯醚^[45], 那是由于乙烯醚容易进行阳离子型聚合而偏氧乙烯又非常容易进行阴离子型聚合, 结果可以互相引发而形成了二种聚合物的混合物, 聚乙烯醚是

表 6 共聚合反应中 $r_1 r_2$ 乘积 (50—80°C)

α -MS											
B											
1.0 S											
IPA											
1.0 VA											
0.34 0.55 0.63 VCl											
0.2 0.4 2-CIB											
0.2 0.16 2.5DS											
0.07 0.19 0.24 0.5 0.7 1.0 MMA											
<0.1 0.16 <0.12 0.61 VDCI											
0.04 0.14 0.75 0.9 0.5 0.8 MA											
0.10 MVK											
0.06 0.9 β -ChA											
0.006 0.014 0.06 <0.24 0.43 MAN											
0.006 0.02 0.02 <0.25 <0.13 0.24 0.015 0.24 0.34 1.1 AN											
0.004 0.06 0.17 0.56 DEF											
6×10^{-5} 0.0002 0.002 0.13 0.6 MaA											

注: α -MS α -甲基苯乙烯
 B 丁二烯
 S 苯乙烯
 IPA α -甲基乙炔乙烯
 VA 乙炔乙烯
 VCl 氯乙烯
 2-CIB 2-氯代丁二烯
 2,5DS 2,5-二氯苯乙烯
 MMA 甲基丙烯酸甲酯

VDCI 偏氯乙烯
 MA 丙烯酸甲酯
 MVA 甲基乙烯酮
 β -ChA β -氯代丙烯酸乙酯
 MAN 甲基丙烯腈
 AN 丙烯腈
 DEF 反丁烯酸二酯
 MaA 顺丁烯酸酐

溶于苯的, 而聚偏氯乙烯是不溶的, 因此很容易分离。可以设想偏氯乙烯也容易与 S, MMA, VA 等单体进行交替共聚合。

四、单体一般活度与极性因素的結合处理—— Q_e 因素 Alfrey 与 Price^[42] (1947) 企图将共聚合反应中单体一般活度与极性因素結合处理并且能得到不只是定性而且有一定程度定量的公式, 他们将竞聚率分别以下列公式表示:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) e^{-e_1(e_1-e_2)} \\ r_2 &= \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) e^{-e_2(e_2-e_1)} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

其中 Q_1 及 Q_2 分别为单体的一般活度, 而 e_1 及 e_2 分别为它们的极性因素。因此

$$\left. \begin{aligned} r_1 r_2 &= e^{-(e_1-e_2)^2} \\ \ln(r_1 r_2) &= -(e_1 - e_2)^2 \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

如果 $r_1 r_2$ 知道, Q_1 与 e_1 知道, 就可以计算出 Q_2 与 e_2 ; 在另外一方面, 如果二个单体的 Q 及 e 知道, 就可以预测它们的共聚合情况, 包括竞聚率以及交替效应。例如苯乙烯(M_1)与丙烯腈(M_2); 已知 $e_1 = -0.8$, $e_2 = 1.2$, 用(31)式就得知 $r_1 r_2 = 0.018$ (实验数据为 0.016) 具有交替效应倾向, 已知 $Q_1 = 1$, $Q_2 = 0.44$, 因而 $r_1 = 0.45$ (实验值为 0.41), $r_2 = 0.04$ (实验值为 0.04); 如果 $e_1 \cong e_2$, 那末 $r_1 r_2 \cong 1$, 显然是理想共聚合的条件, 因此 $r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}$, $r_2 = \frac{Q_2}{Q_1}$ 故而

图 1 中曲线 a ($r_1 = r_2 = 1$) 即表示 $Q_2 = Q_1$, 曲线 b ($r_1 = 2, r_2 = \frac{1}{2}$) 即表示 $Q_1 = 2Q_2$, 曲

綫 $c\left(r_1 = 5, r_2 = \frac{1}{5}\right)$ 即表示 $Q_1 = 5Q_2$. 如果 $Q_1 \cong Q_2$, 那末 $e_1 \cong -e_2, r_1 \cong r_2$, 显然是恆

比共聚合的条件, 因此 e_1 与 e_2 数值相差越大, $r_1 r_2$ 值也就越小, 越具有交替共聚合的傾向. 如图 2 所示. 再看一下单体分子结构与 Qe 的关系: 氯乙烯的 $Q = 0.024, e = 0.2$, 显然是較弱的負性基取代, 而偏氯乙烯的 $Q = 0.2, e = 0.6$, 可見第二个氯原子对于极性和一般活度都有显著增大, 所謂一般活度應該包括与双鍵共軛的程度以及相应的游离基的稳定性, 共軛程度大或者游离基的稳定性大都是活度大的意思, 有利于另外一个游离基同它进行加成反应. 再如丙烯酸甲酯的 $Q = 0.42, e = 0.6$ 可以預料 α -氯代丙烯酸甲酯的 Q 和 e 都要大得多; 同样 2-氯丁二烯的 Q 和 e 都應該比丁二烯的要大, 事实也是如此, 所以烯类分子 α -位置增加卤原子, 使得 Q 值增大, e 值也增大(向正数方向); 我們也可以推測, α -位置增加甲基, 将使得 Q 值增大, e 值减小(向負数方向) 例如丙烯腈与 α -甲基丙烯以及丙烯酸甲酯与 α -甲基丙烯酸甲酯的情况确是如此. 至于苯乙烯与 α -甲基苯乙烯, 后者的 e 值向負数方向增大是可以料到, 但 Q 值却反而减小, 我們还可推測在苯乙烯的苯环上引入取代基对 Q 及 e 的影响, 負性取代基($-\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{Cl}$) 可以使 e 值增大(向正数方向), 而正性取代基($-\text{OR}, -\text{NR}_2$) 使 e 值减小(向負数方向), 显然这是苯环取代基对于乙烯基部分的誘导效应与共軛效应的綜合影响, 对 Q 值的改变不大, 可以稍稍增加一点.

由于公式的提出是从下式出发的

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-(e_1 e_2 / r D k T)} \quad (32)$$

$$e_1 = c_1 / \sqrt{r D k T} \quad (33)$$

其中 P_1 是 M_1 的活度, Q_2 是 M_2 的活度, C_1 是 M_1 的电荷, C_2 是 M_2 的电荷, r 是中間状态的电荷距离, D 是‘有效’介电常数, k 是 Boltzmann 常数, T 是絕對温度, 因此有人認為这样得到 Q 及 e 也就是說 r_1 及 r_2 應該很容易受到溶剂极性的影响, 而事实上并不如此; 但是我們知道上式基本上也就是 Eyring^[49] 处理苯环取代效应的方式, 也並沒有发现由于溶剂的极性不同而影响間位及对位的取代比例, 再說, 即使是离子型共聚合, 例如用 SnCl_4 引发的苯乙烯与对氯苯乙烯的共聚合^[52] 也沒有发现溶剂极性能影响共聚物的組成, 所以說, 这是需要研究的广泛問題, 但并不是公式(30)所特有的; 在另外一方面, 假定取代基的极位对双鍵的影响与对游离基的影响一样, 也許是过于簡單化, 如果不这样, 那么可以有二套 e , 也就是将单体与游离基的 e 分开增加一个常数, 目前的数据还不允許这样做. 至于 Q 及 e 值的精确性, 显然是依赖于 r_1 及 r_2 数值的精确性, 根据計算 e 值在 ± 0.2 以內, $\log Q$ 值在 ± 0.15 以內已經能够表現单体的共聚合特性, 我們对苯环取代定律的要求只是預測定位效应而不是要 m -与 o -, p -的正确比例, 如果以同样的程度来看 Qe 方程式, 那就有过之而无不及了. 显然 Q 与 e 的标准最好是用 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 的, 但由于这方面至今尚無較好定量数据, 这是一个困难, 好在主要是应用双方的极性之差, 并非絕對数值. 我們知道如果 100 种单体, 便有 5000 种共聚合的可能性, 一定要逐对做出 $r_1 r_2$ 值, 显然是十分費时費事, Qe 方程式的作用就在于只要每一种单体有一或二种共聚合数据, 便能对其他所有的共聚合, 作出全部初步估計, 然后再根据估計, 挑选若干認為合乎要求的单体对再进行共聚合試驗, 所以到現在为止, 一有新单体必定把它的 Qe 值算出来全面初步估計它的共聚合情况, 正因为如此, Qe 公式能够得到改进和发展. 例如 Q 值是指所謂一般活度, 但 Evans (1947)^[50] 指出游离基对于具有共軛体系的单体作用要比与非共軛体系单体容易, 固然因为前者电子云密度容易移动, 更因为移动之后能够得到稳定状态, 他認為反应的相对速度可以看活化能, 要看活化能就先要看作为过渡状态的游离基的稳定性, 这样, 一方面指出所謂一般活度的 Q 值的主要内容, 一方面发展了共聚合反应的过渡状态理論, 关于共聚合

中的活化性与反应速度作出下面的简单规律:

M·	不 共 轭 ^①	不 共 轭 ^②	共 轭 ^③	共 轭 ^④
M	共 轭	不 共 轭	共 轭	不 共 轭

活化能增加的方向→
反应速度减低的方向→

显然 VA· 与 S 是属第一种,而 S· 与 VA 是属于第四种,VA· 与 VA 是第二种,而 S· 与 S 是第三种,符合乎前述 (25) 的速度比例。Багдасарьян^[51] (1950) 应用单体的氢化热与 C=C, C—C 及 C—H 的标准键能来计算所谓共轭体系的热化学效应, (CE) 表示单体活度的大小如表 7 所示:

表 7

单 体	CE 仟卡/克分子	单 体	CE 仟卡/克分子
乙 烯	0	丁 二 烯	4.9
乙 酸 乙 烯	0	α -甲 基 苯 乙 烯	5.8
丙 烯	1.1	异 戊 二 烯	7.4
甲 基 丙 烯 酸 甲 酯	2.4	2, 3- 二 甲 苯	8.1
苯 乙 烯	3.6		

CE 最大的单体将形成最稳定的游离基。

(六)

离子型共聚合的数据要比较少得多,即使如此,已经明显地看到它与游离基共聚合是很不相同的。首先是单体的活度由于不同的引发体系而很不相同,也就是说共聚物的组成很不相同,例如以 1:1 的 S-MMA 配料比所得结果比较如表 8 所示^[54]:

表 8

引 发 系 统	T°	聚合型式	起始共聚物中 S 的 %	引 发 系 统	T°	聚合型式	起始共聚物中 S 的 %
1) Bz ₂ O ₂	60	游离基	51	5) BF ₃ ·ROR	30	正离子型	>99
2) 光	60	游离基	51	6) Na	30	负离子型	<1
3) 热	130	游离基	51	7) K	30	负离子型	<1
4) SnCl ₄	30	正离子型	>99				

共聚物组成比较如下图:

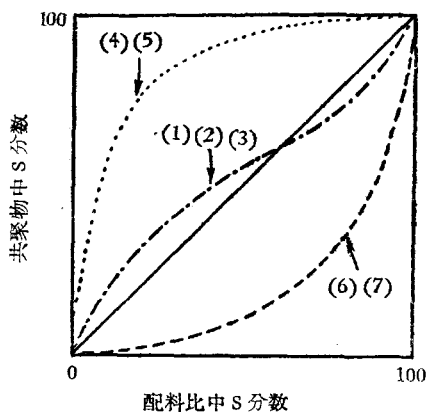


图 13

其次,無論正离子或負离子共聚合极大多数都沒有交替效应出現,也就是它們的 r_1r_2 乘积大致接近于 1, 所以傾向于无規則的共聚物組成。此外,如果以苯乙烯的三种不同活性鏈比較各种单体活度,即得表 9^[53]。

表 9

活性鏈 单 体	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}-\text{C}^+ \quad (\text{S}^+) \\ \\ \phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}-\text{C} \cdot \quad (\text{S} \cdot) \\ \\ \phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}-\text{C}^- \quad (\text{S}^-) \\ \\ \phi \end{array}$
1) α -氯丁二烯	0.1	10	—
2) 对氯苯乙烯	0.3	1.3	—
3) 异戊二烯	1	1.3	—
4) 丁二烯	0.2	1.3	1.0
5) α -甲基苯乙烯	6	1.3	1.0
6) 苯乙烯(S)	1	1	1
7) 对甲氧基苯乙烯	>50	0.9	—
8) MMA	<0.01	0.9	>100
9) MAN	<0.01	0.8	>400
10) MA	—	0.6	>500
11) AN	<0.01	0.3	>1000
12) 偏氯乙烯	<0.01	0.2	<0.01
13) 异丁烯	3	0.1	—
14) VA	<0.01	0.02	<0.01
15) 乙烯醚	>50	0.01	<0.01

也由此可以得到一些三种不同类型聚合反应之間的关系。一般說来,对于 $\text{S} \cdot$ 具有最小活度的单体也就是它的相应的 $\text{M} \cdot$ 具有最小的稳定性,对于 S^- 具有最大活度的单体也就是它的相应的負离子 M^- 具有最大的稳定性,必然具有負性強的取代基;对于 S^+ 具有最大活度的单体也就是它的相应的正离子 M^+ 具有最大的稳定性,必然具有正性強的取代基。对 S^- 具有最大活度的单体必然与对 S^+ 具有最大活度的单体在游离基型聚合中具有最大的交替效应傾向。此外,属于离子型共聚合范围的定向共聚合还有待于开展,可以预料的是,無論在实际应用上以及理論研究上都将获得极有意义的新成就。

参 考 文 献

[1] T. Alfery, Jr. J. J. Bohner & H. Mark, Copolymerization, High Polymers Vol. VIII. Interscience, N. Y (1952).

[2] F. R. Mayo & C. Walling, Chem. Revs., **46**, 191 (1950).

[3] B. M. Burnett, Mechanism of Polymer reactions, Chap. 8, High Polymers Vol. III. Interscience, N. Y. (1954).

[4] C. A. Hochwalt, U. S. **2**, 399, 349 (Monsauto); D. T. Mowry, U. S. **2**, 417, 607.

[5] E. W. Rugeley et al., Ind. Eng. Chem. **40**, 1724 (1948).

[6] R. F. Boyer, J. Phys. and Colloid Chem., **51**, 80 (1947).

[7] H. W. McIlville and L. Valene, Trans. Faraday Soc., **46**, 210 (1950).

[8] R. M. Thomas and O. C. Slotterberk, U. S. **2**, 243, 658 (1941).

[9] G. Natta, Gazz. chim. ita., **89**, 675 (1959).

[10] A. Arnold, U. S. **2**, 491, 471 (1950).

[11] F. R. Mayo et al., J. Am. Chem. Soc. **70**, 1523 (1948).

[12] T. Alfrey, Jr. E. Lavin, ibid. **67**, 2044 (1945); A. Voss, E. Dickhauler, B. P. 540101 (1930).

[13] T. Alfrey, Jr. E. Merg and H. Mark, J. Polymer Sci. **1**, 37 (1946).

[14] T. Wagner-Jauregg, Ber. **63**, 3213 (1930).

- [15] H. Hopff and G. Steinbrunn, G. P. 6713 78 (1939).
- [16] H. Staudinger and J. Schnelders, Ann. 541, 151 (1939).
- [17] H. Dostal, Monatsh, 69, 424 (1936).
- [18] T. Alfrey, Jr. & G. Goldfinger, J. Chem. Phys. 12, 205 (1944).
- [19] F. R. Mayo and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
- [20] F. T. Wall, ibid. 66, 2050 (1944).
- [21] F. M. Lewis and F. R. Mayo, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 134 (1945).
- [22] C. C. Price, B. D. Halpern and S. T. Voong (馮新德), J. Polymer Sci., 11, 575 (1953).
- [23] F. R. Mayo and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
- [24] M. Finemann and S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259 (1950).
- [25] P. Agron et al. ibid. 3, 157 (1948).
- [26] F. M. Lewis et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 1519 (1948).
- [27] C. C. Price and J. G. Walsh J. Polymer Sci., 6, 239 (1951).
- [28] R. G. Fordyce and E. C. Chapin, J. Am. Chem. Soc., 69, 581 (1947).
- [29] R. G. Fordyce and G. E. Ham, ibid., 70, 2489 (1948), J. Polymer Soc., 3, 891 (1948).
- [30] F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Res. 27, 351 (1940).
- [31] R. T. Orr. and H. L. Williams, Can. J. Chem., 30, 108 (1952).
- [32] T. Alfrey, Jr., and S. Greenberg, J. Polymer, Soc., 3, 297 (1948).
- [33] K. W. Donk, J. Am. Chem. Soc., 70, 1525 (1948).
- [34] C. S. Marvel and G. L. Schertz, ibid. 65, 2054 (1943).
- [35] T. Alfrey, Jr. and W. H. Ebelke, ibid. 71, 3235 (1949).
- [36] В. В. Коршак и др., ДАН СССР, 78, 1145 (1951).
- [37] Imperial Chem. Ind. Ltd., B. P. 594249 (1947).
- [38] R. M. Adams and F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 9, 481 (1952).
- [39] T. Alfrey, Jr., et al., ibid., 5, 719 (1950).
- [40] C. C. Price, ibid., 1, 83 (1946).
- [41] P. O. Bartlett and K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 19, 2299 (1941).
- [42] T. Alfrey, Jr., and C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).
- [43] F. R. Mayo, F. M. Lewis and C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948).
- [44] C. Walling, D. Seymour and K. B. Wolfstirn, ibid., 70, 1544 (1948).
- [45] H. Gilbert et al., ibid., 78, 1669 (1956).
- [46] G. Oster and Y. Mizutani, J. Polymer Sci., 22, 173 (1956).
- [47] 馮新德, 焦书科, 化学学报, 24, 231 (1958).
- [48] С. Н. Ушаков и др., “高分子化合物化学与物理化学” 23, 科学出版社 (1955).
- [49] T. Ri and H. Eyring, J. Chem. Phys., 8, 433 (1940).
- [50] M. G. Evans, Faraday Soc. Discussion. 2, 521 (1947), J. Polymer Sci., 3, 866 (1948).
- [51] X. C. Багдасарян, ЖФХ, 24, 1326 (1950).
- [52] C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., 73, 5541 (1951).
- [53] F. R. Mayo, J. Chem. Ed., April (1959).
- [54] D. I. Pepper, Quart. Rev. (London) 8, 88 (1956).