

实验 13 自由基共聚合竞聚率的测定

一、目的要求

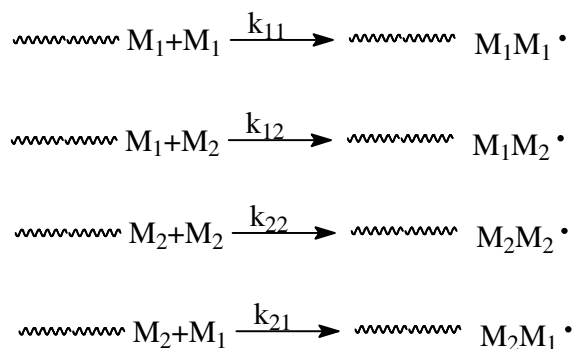
1. 加深对自由基共聚合的理解。
2. 学习自由基共聚合竞聚率的测定方法

二、原理

由两种或两种以上单体通过共同聚合而得到的聚合物称为共聚物。依不同单体形成的不同结构在大分子链上的排布情况（即序列结构），共聚物可分为无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物和接枝共聚物四类，如从立体结构看，当单体以不同的立体规整状态嵌段聚合而成则称为立体规整嵌段共聚物。

共聚物在物理性质上与同种单体的均聚物有较大不同，其差异很大程度上依赖于共聚物的组成及序列结构。一般来说，无规共聚物或交替共聚物的性质在同种单体均聚物性质之间，而嵌段或接枝共聚则具有同种均聚物的性质。比例常数 r_1 和 r_2 被称为竞聚率。

共聚物的组成及序列结构在很大程度上取决于参与共聚的单体的相对活性。对于常见的由两种单体 M_1 和 M_2 ，参与的二元自由基共聚体系，存在有四种增长反应：



进而可以导出共聚物中两种单体含量之比与上述四个速度常数以及共聚单体浓度的关系式：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{1 + \frac{k_{22}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \quad -1$$

式（1）中， $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ， $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ，定义为单体 M_1 和 M_2 的竞聚率。竞聚率是共聚合的重要参数，因为它在任何单体浓度下都支配共聚物的组成。参数 r_1 和 r_2 是独立的变量，它们反映了任一参与共聚单体所形成的自由基同与单体对中每种单体反应的相对速率。 r_1 表示自由基 $M_1 \cdot$ 对单体 M_1 及单体 M_2 反应的相对速率； r_2 表示自由基 $M_2 \cdot$ 对单体 M_2 及单体 M_1 反应的相对速率。

通过简单的数学换算，式（1）可以改写成种种更有用的形式。比如以 F 代替 $d[M_1]/d[M_2]$ ，并将单体 M_2 的竞聚率写成单体 M_1 的竞聚率 r_1 的函数形式，可得到方程（2）：

$$r_2 = \frac{1}{F} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot r_1 + \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left(\frac{1}{F} - 1 \right) \quad -2$$

据此，我们可从实验数据求出单体的竞聚率 r_1 与 r_2 ，式（2）中 F 以及 $[M_1]$ ， $[M_2]$ 都可由实验测出（在转化率很低时，单体浓度可以投料时的浓度代替），对于每一组 F 及单体浓度值，我们都可以根据方程（2）作出一条直线。因方程（2）中 r_1 与 r_2 都是未知数，作图时需首先人为地给 r_1 规定一组数值，然后按方程（2）算出相应于各 r_1 时的 r_2 ，再以 r_2 对 r_1 作图，便能得出一条直线。如果在不同的共聚单体浓度下做实验，我们就能得到若干条具有不同斜率和截距的直线。这些直线在图上相交点的坐标便是两单体的真实竞聚率 r_1 和 r_2 。

相似地，若将方程（2）写成（3）的形式：

$$\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left(\frac{1}{F} - 1 \right) = r_2 - \frac{1}{F} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot r_1 \quad -3$$

因此，只要由实验测的不同 $[M_1]$ 与 $[M_2]$ 时的 F 值便可由作图法求出共聚单体的 r_1 与 r_2 值。为精确起见，实验常常是在低转化率下结束。这时 $[M_1]$ 与 $[M_2]$ 可由投料组成决定，剩下的工作就只有共聚物中两共聚单体成分含量的比 F 值测定了。

有许多方法可以测定共聚物中的各单体成分的含量。本试验介绍用紫外分光光度法和红外光谱法测定共聚物组成的原理和方法。

用红外光谱法测定共聚物组成时，假定共聚物中某单体成分的含量 c 与该成分在某红外光谱上的吸收 波长上的吸收率 A 的关系符合 Beer 定律：

$$A = \epsilon bc$$

式中， b 为样品厚度； ϵ 为所测成分的摩尔吸收系数， ϵ 可由该单体的均聚物共聚物样品同一波长上的吸收率 A 和均聚物中单体结构单元的摩尔浓度求得。于是 b 和 ϵ 为已知，只要测定各共聚物样品在同一波长的吸收 A 便可算出共聚物中该单体的摩尔浓度 c 。

用紫外光谱测定共聚物组成，先用两个单体的均聚物作出工作曲线。其过程是将两均聚物按不同配比溶于溶剂中制成一定浓度的高分子共混溶液，然后用紫外分光光度计测定某一特定波长下的摩尔消光系数。在该波长下共混溶液的摩尔消光系数，与两均聚物之摩尔消光系数 K_1 与 K_2 应有如下关系式

$$K = \frac{x}{100} K_1 + \frac{100-x}{100} K_2 = K_2 + \frac{K_1 - K_2}{100} \cdot x \quad -4$$

摩尔消光系数为 K_1 的均聚物在共混物中的摩尔百分含量以 $x/100$ 表示，另一均聚物的百分含量为 $(100-x)/100$ ，其摩尔消光系数为 K_2 。由含不同 x 值得共混物的 K 值对 x 作图所得直线即为工作曲线。今假定共聚物中两单体成分的含量及摩尔消光系数的关系满足上式，则可由在相同的实验条件下测得的共聚物消光系数 K 从工作曲线上找到该共聚物的组成 x 值。

下表比较了用不同方法测得的几个苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物样品中甲基丙烯酸甲酯的百分含量值。

样 品	共聚物中 MMA 的百分含量 %				
	元素分析	红外法	紫外法	核磁	折射率
1	74.4	74.0	78.5	73.5	72.8
2	58.1	53.0	57.7	—	57.0
3	42.2	41.0	48.5	40.2	41.5

4	23.0	23.5	18.7	24.1	21.5
---	------	------	------	------	------

三、主要试剂和仪器

1. 主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	苯乙烯	AR	
单体	甲基丙烯酸甲酯	AR	
引发剂	偶氮二异丁腈	AR	200mg
溶剂	氯仿	AR	10ml
沉淀剂	甲醇	CP	

2.主要仪器:

试管 15× 200nm、翻口塞、注射器、恒温水浴、紫外分光光度计一台

四、实验步骤

1、用紫外分光光度计测定苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯两单体在自由基共聚合时的竞聚率，制备一组配比不同的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物的氯仿溶液，溶液中聚合物组成单元的摩尔比如下所示：

样品	PMMA	PS	消光系数
1	0	100	
2	20	80	
3	40	60	
4	60	40	
5	70	30	
6	100	0	

用紫外分光光度计测定波长为 265nm 处的摩尔消光系数，根据测定结果作出工作曲线。

2、取五个 15× 200nm 试管，洗净 烘干 ，塞上翻口塞，再翻口塞上插入两根注射针头，一根通氮气 ，一根作为出气孔，将 200mg 偶氮二异丁腈溶解在 10ml 甲基丙烯酸甲酯(MMA)中作为引发剂。

用注射器在编好号码的五个试管中分别加入如下数量的新蒸馏的 MMA 和苯乙烯(见下表)

用一只 1ml 注射器向每个试管中注入 1ml 引发剂溶液，将五只试管同时放入 80℃恒温水浴中并记录时间。从 1 号到 5 号五个试管 的聚合时间分别控制为 15、15、30、30、15min。

试管号	单体 MMA(ml)	单体 St(ml)
1	3	16
2	7	12
3	11	8
4	13	6
5	19	—

用自来水冷却每支有水浴中取出的试管，倒入 10 倍量的 甲醇中将聚合物沉淀出来。聚合物经过过滤抽干后溶于少量氯仿，再用甲醇沉淀一次，将聚合物过滤出来并放入 80℃真

空烤箱中干燥至恒重。

将所得各聚合物样品制成约 10^{-3} mol/L 氯仿溶液, 在 265nm 波长下测定溶液的吸光度 K , 对照工作曲线求出各聚合物的组成, 然后按照公式(2)或(3)用作图法求 r_1 与 r_2 。

五、结果讨论

1、叙述测定共聚合单体竞聚率的各种方法并对照它们的优缺点。

2、苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯两共聚单体在自由基共聚合与离子型共聚合中表现出不同的竞聚率, 请解释其原因。

3、为什么某些不能均聚的物质能参加共聚合?

4、从讨论中提出的单体和自由基的空间和极性要求以及它们的相对活性, 估计下列单体对在进行自由基共聚合时的竞聚率值: 苯乙烯-乙酸乙烯酯, 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸甲酯-顺丁烯二酸酐, 氯乙烯-丙烯腈。比较你的估计值与实验测定的数值。实验测定的数值可从聚合物手册(Polymer Handbook)中查出。

5、简略讨论两种可用于测定共聚物组成的方法。

6、阿尔弗雷-普赖斯方程中的 Q 和 e 相当于什么参数? 高 Q 值和低 Q 值之间有什么结构上的差别? 正 e 值和负 e 值之间有什么结构上的差别?

六、实验扩展

用红外光谱法测定苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯两单体在自由基共聚合时的竞聚率。

共聚物样品制备同上述试验 1, 其中样品 5 为 MMA 之均聚物。

将各个样品制成浓度为 0.25g/10ml 的聚合物氯仿溶液。

将样品溶液放在红外光谱专用液体池中, 在参考池中放入溶剂氯仿, 用红外光谱仪测定样品在 $5.7\mu\text{m}$ 处的吸收。参照下图确定各试样的吸收。

根据各样品(均聚物及共聚物)的吸收和公式(4)求出各样品的组成。

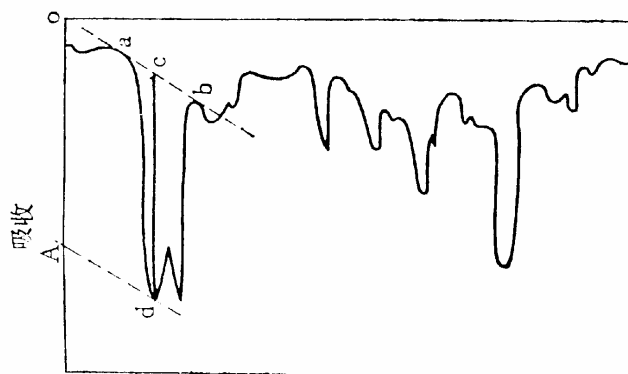


图 2-11 样品红外光谱吸收示意图

连接 ab , 作峰高 cd , 连接 c 与 o 点, 通过 d 点作 co 的平行线与吸收轴相交于 A 点, A 点所标吸收值即为样品在该吸收峰处的吸收。