

立规聚甲基丙烯酸热表征研究*

卢新亚 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文对不同立构的聚甲基丙烯酸(PMAA)进行了热表征。实验结果表明,在30℃~200℃内未出现玻璃化转变。间同PMAA分别在-245℃和-280℃发生脱水反应和脱羧,而全同PMAA只在-185℃观察到脱水反应。这种热稳定性的明显差别与不同立构PMAA链上相邻羧酸距离有关。实验数据证实PMAA脱水反应为无规反应,服从一级动力学反应方程。脱水温度和间同立构含量成正比,脱水反应活化能间同PMAA比全同PMAA高~7Kcal/mol。

关键词 聚甲基丙烯酸、立构规整性、脱水、脱羧、玻璃化温度

含不对称侧基的高聚物链的立构规整性明显影响其物性,聚甲基丙烯酸(PMAA)由于链上含强相互作用的羧基,这种影响就更为重要。例如间同PMAA是水溶性的,而全同PMAA侧是非水溶性高分子。已有的对PMAA的研究主要限于溶液构象方面^[1],本体物性的研究不多。D. H. Grant等人曾用红外光谱研究了PMAA在200℃降解产物与其链结构的关系^[2]。本文报道一组不同立构规整性PMAA的热表征结果。

PMAA受热时链上羧基之间脱水形成酐,可以预料这种相邻基团之间的反应势必与链立规结构有关。本工作旨在通过对不同立规结构PMAA热表征,研究其热反应与立规结构之间的依赖关系。

实 验 部 分

1. 样品制备与表征

高全同PMAA由全同聚甲基丙烯酸甲酯在浓硫酸(96%)酸解制得^[3],全同聚甲基丙烯酸甲酯按文献^[4]方法合成。其它立构规整度的样品制备条件见表1。立规三单元含量表征方法与文献^[5]相同、表征结果列于表1。

2. 热分析实验

DSC(示差扫描量热计)实验是在PERKINELMER 7型热分析系统进行。升温速率为10℃/min。样品预先碾磨成粉末,样品池气氛为氮气。

TG(热重分析)实验所用仪器为TG-2型。升温速率10℃/min,实验气氛为氮气。

* 1987年10月22日收到。

表1 PMAA 制备条件与表征结果

样 品	引 发 剂	溶 剂	温 度	Ps(rr)*
S-1	γ -射线	异丙醇	-78℃	0.88
S-2	γ 射线	丙醇	-78℃	0.92
S-3	γ 射线	水 (pH = 7)	20℃	0.79
S-4	过硫酸钾	水	80℃	0.64
S-5	过硫酸钾	水 (pH = 5)	80℃	0.67
S-10				~0.002
S-6	过硫酸钾	水 (pH = 11)	50℃	0.85

* 间同二单元含量。

3. 质谱表征

质谱分析在 JMS-D100 双聚焦色-质谱联用仪上进行。升温速率由人工控制、约为 10~20℃/min。进样方式为直接进样。

结 果 与 讨 论

1. PMAA 的玻璃化转变温度 T_g

全同和间同 PMAA(S-2, S-10) 的 DSC 曲线见图1。在 65℃ 附近两种不同立构的 PMAA 均有一很弱的吸热转变。Aylward^[6] 曾用 DTA (差热分析) 研究了全同 PMAA 的热焓变化, 发现 68℃ 处有一弱吸热转变, 这我们的结果相似。然而他们把该转变温度归为 T_g 是不合理的。聚丙烯酸的 T_g 为 105℃^[7], 根据 T_g 与分子链结构的

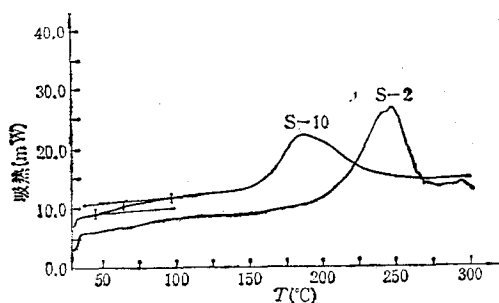


图1 全同(S-10)和间同(S-2) PMAA 的 DSC 曲线

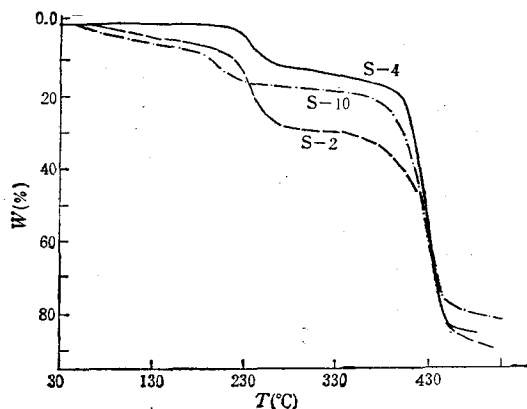


图2 不同立规含量的 PMAA 的 TG 曲线

关系有理由预测 PMAA 的 T_g 应高于聚丙烯酸的 T_g 。另一方面我们的实验结果表明间同 PMAA 在该温度附近也存在弱转变。按 Aylward 的观点, 间同与全同 PMAA 有相同的 T_g , 这显然和双取代基烯类聚合物的实际情况不符^[8]。例如聚甲基丙烯酸甲酯, $T_{g, \text{间同}} - T_{g, \text{全同}} = 112^\circ\text{C}$ 。Fitzgerald 和 Nielsen^[9] 研究 PMAA 在 $-50 \sim +250^\circ\text{C}$ 范围的动态力学性质时, 只观察到 185°C 处有一明显损耗模量峰。综上所述, 65°C 处的弱转变并非 PMAA 的玻璃化转变。

根据 TG 实验结果(图 2) 立规 PMAA 在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 释放出吸附水。因此立规 PMAA 在 65°C 附近的弱转变和吸附水的释放有关。

温度更高时全同和间同 PMAA 分别在 186°C 和 244°C 存在强吸热峰。前者与 Fitzgerald 用动态力学方法观察到的转变温度(185°C)吻合, 他们认为该温度是 PMAA 的 T_g 。事实上该转变温度为 PMAA 的羧基脱水所致。(见图 2 和图 3) TG 曲线在该温度范围失重 10% 左右, 质量色谱图检出一水峰。

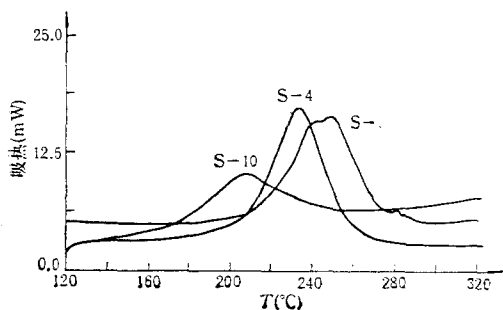


图 3 不同立规含量的 PMAA 的 DSC 曲线。

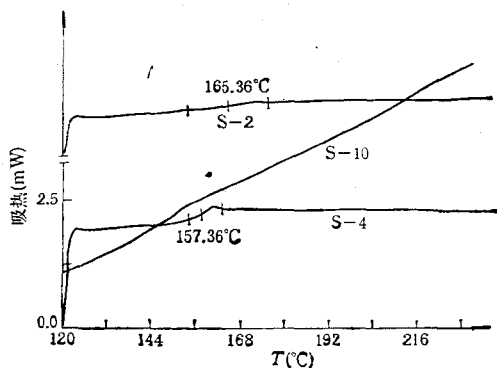
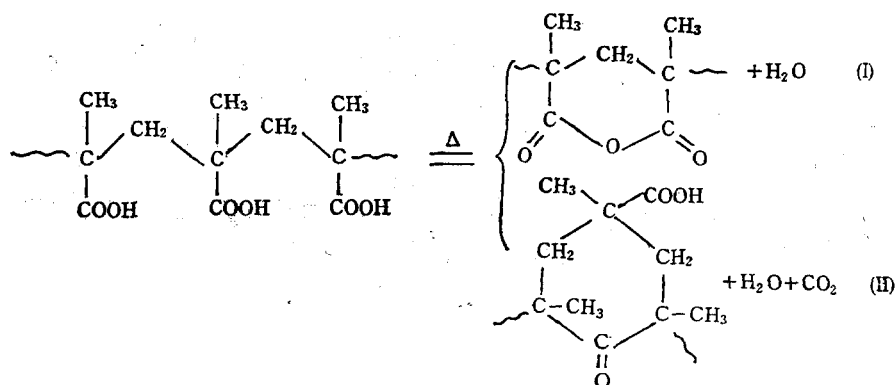


图 4 PMAA 二次升温后 DSC 曲线。

PMAA 分子链上的羧基脱水干扰了 T_g 的直接测定, 但根据上面讨论其 T_g 应在 200°C 以上。升温到 300°C 后冷却重新升温的 PMAA 的 DSC 曲线见图 4。间同 PMAA 在 165°C 有一 T_g 转变, 而全同 PMAA 在所测温度范围未观察到 T_g 转变。表明两种不同立构 PMAA 脱水后的产物是差别很大的。

2. 立构规整类型对 PMAA 脱水反应的影响

多元酸化合物受热后, 按反应羧基的相对位置不同, 有的失水, 有的同时失水失羧^[10]。对高分子来说, 链上羧基之间的距离和链构型有关。按 PMAA 构象能计算结果^[11]: 全同 PMAA 的最可几链构象为局部螺旋构象 (9_4 或 5_2), 而间同 PMAA 的最可几链构象为近平面反式构象。在全同 PMAA 链中相邻羧基间距最小 ($\sim 3 \text{ \AA}$), 但是间同 PMAA 的相邻羧基间距 ($\sim 5.8 \text{ \AA}$), 却比间邻羧基间距 ($\sim 5.2 \text{ \AA}$) 要大。根据成环反应理论, 分子内成环时倾向于形成环张力较小的五元或六元环, 因此相邻羧基受热失水成六元环酐, 而间邻羧基受热反应则会同时失水失羧成六元环酐:



从链构象看全同 PMAA 受热主要发生 (I) 类反应, 而间同 PMAA 则 (I), (II) 类反应都发生。假定相邻羧基反应按无规方式发生, 则最大反应程度为 86.5%, 对应的失重量为 9.1%。全同 PMAA 的 TG 实验结果 (图 2) 与此吻合。间同 PMAA 的失重量约为 22%, 说明其受热反应非单纯失水反应。即除失水外还存在失羧反应。DSC 曲线也表明间同 PMAA 的吸热峰为双峰叠加 (图 3)。

为了进一步证实间同 PMAA 的失羧存在, 我们用质谱方法检测了立规 PMAA 的反应产物。如图 5 所示, 全同 PMAA 在 180°C 左右有一水峰; 而间同 PMAA 在 240°C 出现水峰, 并在 280°C 左右有一 CO₂ 峰。这和上面的推理完全吻合。

这种立构规整性的影响导致全同和间同 PMAA 受热反应后的链结构差别很大。两者二次升温的 DSC 曲线 (图 4) 反映了这种结构差异。更高温裂解 (600°C) 检测出间同 PMAA 的裂解产物为含羧基的小分子和酚类小分子, 并有极少量单体产生。全同 PMAA 裂解产物主要是烷, 烯烷小分子和芳烃 (甲苯, 二甲苯, 三甲苯等), 同时还检测到少量甲基丙烯酸甲酯。

3. 立构规整度对 PMAA 脱水反应动力学的影响

PMAA 链上羧基之间的反应必然要求其间距小到某一临界距离, 即分子链需作一定的构象调节。而分子链的旋转要克服一定的势垒, 势垒的高低又和分子链立构类型以及平衡态时羧基间距有关。PMAA 的脱水反应活化能 E_a 可看成单纯羧基脱水反应活化能 $E_{a,0}$ 和脱水反应所需克服的旋转势垒 E_r 之和。

PMAA 的羧基脱水反应动力学方程可表示为:

$$-\frac{dW}{dt} = K_0 e^{-E_a/RT} \cdot W^n \quad (1)$$

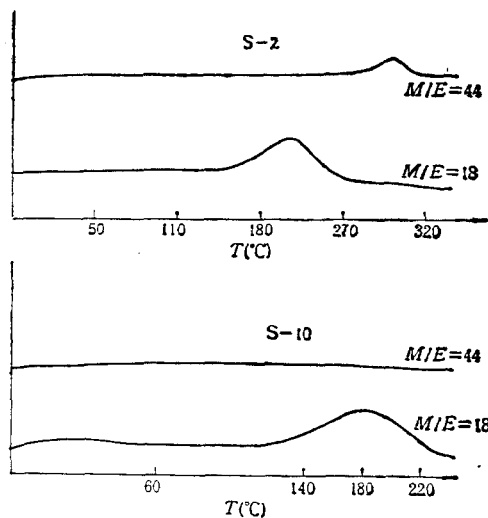


图 5 全同和间同 PMAA 的质量色谱图

式中 W 是未反应的羧基分数。匀速升温时上式改写为:

$$-\frac{dW}{dT} = \beta K_0 e^{-E_a/RT} \cdot W^n, \quad \left(\beta = \frac{dT}{dt}\right) \quad (2)$$

$\frac{dW}{dT}$ 和 W 由 TG 实验测得。 $\ln \left[-\frac{dW}{dT} \cdot W^{-n} \right]$ 对 T^{-1} 线性回归结果表明 $n = 1$ 时, 线性最佳。由此推论 PMAA 脱水反应为一级反应, 这和高分子侧基无规反应特征相符。估算出各种不同立构样品的 E_a 值列于表 2。鉴于间同样品在较高温度时失羧反应, 故只取对应 DSC 吸热峰的前半峰范围的实验值来估算 E_a 。其中间同含量较低的样品 (S-3, S-4, S-5) 的活化能值和文献^[2]用红外光谱求得的 PMAA 脱水活化能值 (37 ± 3 Kcal/mol) 相合。

表 2 PMAA 脱水反应参数和立规含量的关系

样 品	P_i	ΔH_r (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)	T_p (°C)
S-1	0.88	405.8	42.02	247.5
S-2	0.92	470.4	46.20	244.8
S-3	0.79	431.1	39.34	235.7
S-4	0.64	346.2	38.99	227.7
S-5	0.67	372.2	38.71	224.8
S-10	0.002	220.3	34.83	186.2
S-6	0.85	443.9		238.5

由表 2 可见, 间同立构含量越高, E_a 值越大。间同样品的活化能比全同高 ~ 7 Kcal/mol, 其数量级和两种立规构型的构象旋转势垒差相当^[11]。如前所述, 间同 PMAA 链上羧基间距几乎是全同链的两倍, 成酐时链构象势必作更大的调节, 反应需要较高的能量和温度。

4. 立构规整性和脱水反应温度的关系

不同立构含量的 PMAA 脱水反应热焓 ΔH , 最大脱水速度时的温度 T_p 由 DSC 测出, 其值见表 2。显然反应热焓 ΔH , 与立构类型存在强烈依赖关系。高分子内反应熵 ΔS , 主要取决于小分子产物, 基本与链立构无关。对无规反应可以认为反应热焓只和分子链上立构单元含量 P_i 有关。本实验所用样品的立构单元分布为 Bernoulli 分布^[12], 因此作为一级近似, ΔH , 和 P_i 的关系可表示为:

$$\Delta H_r = P_i \Delta H_{r,i} + (1 - P_i) \Delta H_{r,l} \quad (3)$$

由此推出脱水反应温度:

$$T_p = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} = P_i \cdot T_{p,i} + (1 - P_i) \cdot T_{p,l} \quad (4)$$

实验数据 T_p - P_i 作图基本是一条直线(见图 6)。说明脱水反应的相对难易程度主要取决于立构单元的键接方式, 而与立构单元的序列分布无关, 也即反应位置是无规分布的。全同 PMAA 的脱水失重量也证实了这一点。

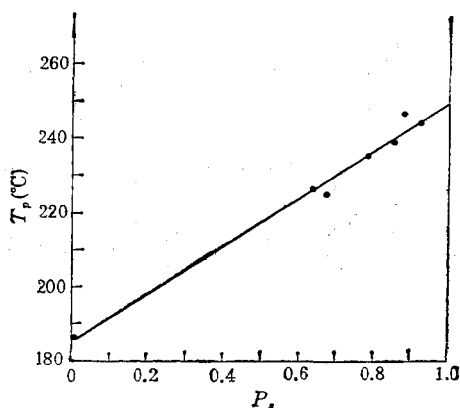


图6 立构规整性对 PMAA 脱水温度的影响。

参 考 文 献

- [1] Molyneux, P., "Water-Soluble Synthetic polymers: Properties and Behavior" Vol. I, 1983, CRC Press, P. 92.
- [2] Grant, D. H., Grassie, N., *Polymer*, 1960, 1, 125.
- [3] Katchalsky, A., Elsenberg, H., *J. Polym. Sci.*, 1951, 6, 145.
- [4] Tsuruta, T., *Macromol. Chem.*, 1966, 1, 31.
- [5] Bevey, F. A., *J. Polym. Sci.*, 1963, A-1, 843.
- [6] Ayward, N. N., *J. Polym.*, 1970, A-8, 319.
- [7] Naurer, J. J., Eustance, D. J., *Macromolecules*, 1987, 20, 196.
- [8] Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers" Elsevier Press, 1981, P. 81.
- [9] Fitzgald, W. E., Nielsen, L. E., *Proc. R. Soc., Ser. A*, 1964, 137, 282.
- [10] 刑其毅等“基础有机化学”人民教育出版社, 1980, 上册, p. 440.
- [11] Land, J. B., Semen, J., *J. Macromol. Sci.*, 1973, B7, 297.
- [12] 卢新亚, 姜炳政, 高分子学报, 1980, (1), 25.

THERMAL CHARACTERIZATION OF STEREOREGULAR POLYMETHACRYLIC ACID

LU Xinya and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

A comprehensive thermal characterization of the various stereoregular polymethacrylic acid (PMMA) was conducted via mass spectrometry and thermal analysis. The results showed that no glass transition occurred in the range from 30°C to 200°C. Significant differences in the thermal stability characteristics of these polymers was observed. Maximum water evolution, due to anhydride formation, and carbon dioxide evolution, due to decarboxylation, occurred at -245°C and -280°C, respectively, in syndiotactic PMAA, but only water evolution at -185°C in isotactic PMAA. The relationship between the thermal stability and stereoregularity of PMAA was discussed. The activation energy of the dehydration was obtained.

Key words Poly (methacrylic acid), Stereoregularity, Dehydration, Decarboxylation, Glass transition temperature