

聚甲基丙烯酸甲酯链结构与无扰尺寸关系的研究*

卢新亚 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文采用 GPC- $[\eta]$ 联用的方法研究了一组链立规结构服从 Berlloulli 分布的聚甲基丙烯酸甲酯的无扰尺寸。对凝胶色谱柱组的扩展效应对无扰尺寸测定的影响进行了讨论。实验结果与 Flory 等人的 Monte Carlo 计算结果一致。本文还修正了独立内旋转条件下计算高分子链无扰尺寸的 Ptitsyn 公式。实验订定了不同规整度的甲基丙烯酸甲酯在 30℃、四氢呋喃中的 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^a$ 。

关键词 甲基丙烯酸甲酯、无扰尺寸、构象统计、链立规结构

高分子链处于 θ 状态时的无扰尺寸 $\langle \bar{r}^2 \rangle$ (即均方末端距) 是直接反映链构象平衡性质的物理参量, 高分子链的立规结构对 $\langle \bar{r}^2 \rangle$ 有显著的影响, 这种影响包括两个相关的方面: 不同构型的三单元组 (全同三单元组 mm , 间同三单元组 rr , 杂同三单元组 rm) 的相对含量和在分子链中的分布类型。对前者的研究已有报道^[1], 仅限于高等规体系, 而规整度在宽范围内变化的体系却不多, 尤其是把规整度与分布类型结合在一起的研究更为罕见。本文旨在研究一组立规结构具有 Bernoulli 分布类型的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的无扰分子尺寸, 并结合高分子链统计理论讨论 PMMA 链立规结构与 $\langle \bar{r}^2 \rangle$ 的关系。

实 验 部 分

1. 样品的合成与表征

高全同样品按文献^[2]方法合成。其它样品均先合成聚甲基丙烯酸, 再按文献^[3]用重氮甲烷酯化, 为保证酯化完全, 反应中加入过量 3 倍的重氮甲烷。产品酯化度由核磁共振波谱测定 (见图 1)。相对峰面积 $[P = 3/5 \cdot A_{-\text{OCH}_3} / (A_{\text{CH}_3} + A_{\text{CH}_3})]$ 或残余羧基峰的存在与否, 均表明酯化完全。样品的立规三单元含量用 NMR^[4] 和红外 (IR) 方法测定 (图 2)。具体表征结果见表 1。

2. 无扰尺寸的测定

本实验采用凝胶色谱与粘度计联用的方法测定 PMMA 的无扰尺寸, 四氢呋喃做淋洗液, 其它实验条件见文献^[5]。

* 1986 年 10 月 23 日收到。

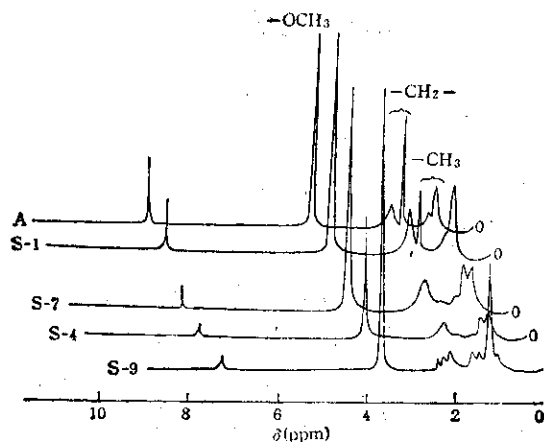


图1 部分样品的核磁共振谱
100Mc/s; 溶剂 CDCl_3 ; A 为间同 PMMA
(Polysciences, Inc., 产品)

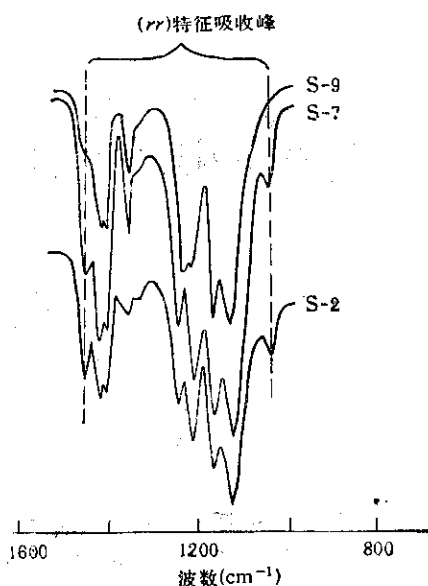


图2 部分样品的红外图谱

表1 样品的立构三单元数据

样 品	引发体系	溶 剂	温度(°C)	NMR			FTIR		
				<i>mm</i>	<i>rr</i>	<i>rm</i>	<i>mm</i>	<i>rr</i>	<i>rm</i>
S-1	γ 射线	丙醇	-78	0.002	0.92	0.078		0.95	
S-2	γ 射线	异丙醇	-78	0.004	0.88	0.116		0.91	
S-3	γ 射线	水, pH = 7	20	0.02	0.79	0.19		0.84	
S-4	过硫酸钾	水, pH = 5	80	0.04	0.67	0.29		0.74	
S-5	过硫酸钾	水, pH = 11	50	0.01	0.85	0.14		0.88	
S-6	过硫酸钾	水, pH = 4	80	0.04	0.64	0.32		0.70	
S-7				0.55	0.42	0.43		0.64	
S-8	LiAlH_4	乙醚	20	0.88	0.003	0.117	0.95		
S-9	LiAlH_4	甲苯	-78	0.92	0.003	0.077	1.00		

实验结果处理

1. PMMA 链立规分布类型的确定

Bernoulli 分布场合有下述关系式^[6]

$$(\overline{rr})^{1/2} = (\overline{rr}) + 1/2 \cdot (\overline{rm}) \quad (1)$$

实验数据按(1)式作图为一-条直线,表明样品立规单元服从 Bernoulli 分布(图3)。

2. GPC- $[\eta]$ 数据处理

a. 流出体积级分的 $[\eta]_i$ 计算各组分淋出液浓度计算方法见文献[5]。 $[\eta]_i$ 按下式计算

$$[\eta]_i = [(1 + 4K_H\eta_i)^{1/2} - 1]/2K_H C_i \quad (2)$$

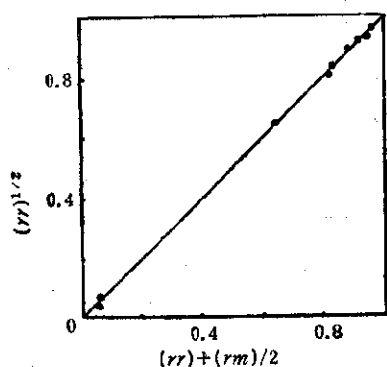
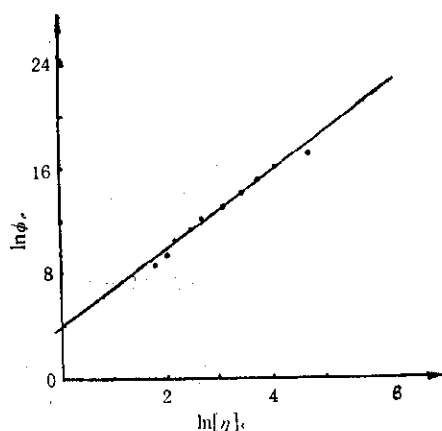


图3 实验值与 Bernoulli 分布理论值的比较

图4 PMMA-8 流体力学体积和实测 $[\eta]_e$ 的关系

K_H 为 Huggins 粘度外推公式中的系数,由实验直接测出。

b. GPC 扩展效应的校准 根据 Tung 理论^[7]和文献^[8]的方法对本实验使用的间歇式粘度计场合,推得下面公式(见附录 1)。

$$\ln \phi_e = \frac{\sigma_0 + \sigma_T^2}{\sigma_T^2} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \left(1 - \frac{0.042}{\sigma_T^2 + \sigma_0^2}\right)^{-1} \ln [\eta]_i + c$$

$$c = -\frac{\sigma_0^2 + \sigma_T^2}{\alpha \sigma_T^2} \ln K - \frac{A^2 \sigma_0^2}{2} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_T^2} \ln \phi_0 \quad (3)$$

式中 K 、 α 为 $[\eta] = KM^a$ 中的参数, $[\eta]_i$ 是各级分平均粘度, ϕ_e 是普适标定曲线中的流体力学体积, σ_0^2 和 σ_T^2 分别为扩展效应方差和样品分布方差,本工作中 $\sigma_0^2 = 4.812 - 0.107\bar{V}$ 计算时取图谱平均值。

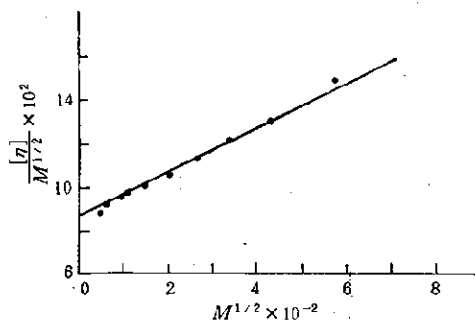
表2 样品的分子量和 K_θ 值

样品	$K \times 10^3$ (ml/g)	α	$K_\theta \times 10^3$ (ml/g)	计算值			实验值		
				M_w	$M_{c,s}$	$[\eta]$	M_w^{*1}	$M_{c,s}^{*2}$	$[\eta]$
S-1	0.885	0.695	5.2 ± 0.5	1.1×10^4	8.9×10^4	26.7	1.02×10^5	9.2×10^4	25.8
S-2	0.973	0.688	5.5 ± 0.6	1.6×10^4	1.2×10^5	34.1	1.45×10^5	1.08×10^5	34.5
S-3	1.03	0.686	5.6 ± 0.5	1.2×10^4	9.6×10^4	27.1	1.2×10^5	9.7×10^4	26.6
S-4	1.45	0.670	6.9 ± 0.8	4.5×10^4	3.8×10^4	21.9	4.3×10^4	3.6×10^4	22.1
S-5	1.13	0.684	5.9 ± 0.5	5.4×10^4	3.3×10^5	68.3	5.2×10^5	3.4×10^5	68.5
S-6	1.43	0.673	6.7 ± 0.8						
S-7	1.90	0.659	7.8 ± 0.8						
S-8	2.40	0.640	8.5 ± 0.7			79.8			80.6
S-9	2.47	0.636	8.5 ± 0.6	5.2×10^4	3.2×10^4	19.6	4.9×10^4		20.1

*¹ 由光散射测量, *² 由 PMAA 在甲醇中 $[\eta]$ 计算。

按 (3) $\ln \phi_e \sim \ln [\eta]_i$ 作图, 由斜率和截距可计算 K 、 α 值(图 4), 再由 K 、 α 及普适标定曲线 $A(V - V_0) = \ln \phi_e / \phi_0$ 可求出各样品的 M_w 、 $M_{c,s}$ 和 $[\eta]$, 具体数值见表 2。

C. K_θ 值计算 按 Stockmayer 和 Fixman^[9] 方程

图5 PMMA-8 按 Fixman 方法求得 K_θ 值

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\phi BM^{1/2} \quad (4)$$

由各级分的 $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$ 回归求得 K_θ 值(图5)。

结 果 与 讨 论

1. K 、 α 与规整度的关系

对 Bernoulli 分布体系可以仅用单参数 $P = (rr)$ 来描述 $K(\rho)$ 、 $\alpha(\rho)$ 。实验值按 $K(\rho)$ 和 $\alpha(\rho)$ 的级数形式作最佳拟合,发现存在下面的线性近似关系式

$$\begin{aligned} K &= (2.49 \pm 0.14) \times 10^{-2} - (1.68 \pm 0.21) \times 10^{-2} \rho \quad (R = 0.994) \\ \alpha &= (0.636 \pm 0.006) + (0.058 \pm 0.006) \rho \quad (R = 0.990) \end{aligned} \quad (5)$$

R 为线性相关系数,溶剂为四氢呋喃。实验温度为 30°C 。

2. 无扰尺寸与立规结构的关系

为了便于比较,考虑高分子链的特征比 C_∞ 。由 Flory 粘度理论^[10]

$$C_\infty = \langle \bar{r}_0^2 \rangle / nl = (K_\theta / \varphi)^{2/3} \cdot M / l^2 \times 2 \quad (n \gg 1) \quad (6)$$

φ 是一普适常数、文献值的范围为 $1.9 - 2.87 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。Yamakawa^[11] 认为 $\varphi = 2.5 \times 10^{23}$ 比较合理,因此本文取 φ 为该值。 M_i 是单体链节分子量, l 是 C—C 键长,各样品的 C_∞ 计算值见表 3。

表3 样品无扰分子尺寸 C_∞ 的计算值

样品	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
C_∞	7.4 ± 0.5	7.7 ± 0.6	8.1 ± 0.6	8.8 ± 0.8	7.8 ± 0.6	8.9 ± 0.8	9.7 ± 0.8	10.3 ± 0.7	10.3 ± 0.7
文献值	ISO-PMMA: $C_\infty = 9.5 - 10.8$ ^[11] Syndio-PMMA: $C_\infty = 7$ ^[11]								

本工作测得的全同立构 PMMA(ISO-PMMA) 和间同 PMMA(Syndio-PMMA) C_∞ 值和文献是吻合的,而中间等规度样品的 C_∞ 值,目前文献中未见有对应体系与之比较。

3. 和分子链构象统计理论结果的比较

Ptitsyn^[12] 曾给出不对称侧基链的 C_∞ 和规整度的关系式

$$C_{\infty}(\rho_s) = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{(1 - \eta^2 - \varepsilon^2)[1 - (1 - 2P_s)(\eta^2 + \varepsilon^2)]}{(1 - \eta)^2 - (1 - 2P_s)(\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \quad (7)$$

式中 $\rho_s = (rr)^{1/2}$ 为间同立构出现的几率, $\eta = \langle \cos \phi \rangle$, $\varepsilon = \langle \sin \phi \rangle$, ϕ 是链旋转角。对全同链 ($P = 0$), 间同链 ($P = 1$), 其特征比为

$$C_{\infty}(0) = \frac{1 - (\eta^2 + \varepsilon^2)}{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2} \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (8)$$

$$C_{\infty}(1) = \frac{1 - (\eta^2 + \varepsilon^2)^2}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (9)$$

由(8)和(9)式可以推得

$$C_{\infty}(1) = C_{\infty}(0) \left(1 + \frac{2\varepsilon^2}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \right) \quad (10)$$

(10)式表明, 间同链的特征比恒大于全同链, 这与 PMMA 的实验结果不符合。Ptitsyn 公式是假定参数 ε 、 η 与链构型无关而导出。高分子构象能计算结果证明^[14,15] ε 、 η 是和链构型相关的。因此本文设 ε_I 、 η_I 、 ε_S 、 η_S 分别对应全同、间同立构链的构象参数。在独立内旋转的假定下导出不对称侧基链的 C_{∞} 为(见附录 2)

$$C_{\infty} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{(1 - \varepsilon^2 - \eta^2)(1 + \varepsilon'\varepsilon + \eta'\eta)}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)(\eta' - \eta'\eta - \varepsilon'\varepsilon)} \quad (11)$$

式中 $\eta = \rho_s \eta_S + (1 - \rho_s) \eta_I$, $\varepsilon = \rho_s \varepsilon_S + (1 - \rho_s) \varepsilon_I$, $\eta' = \rho_s \eta_S - (1 - \rho_s) \eta_I$, $\varepsilon' = \rho_s \varepsilon_S - (1 - \rho_s) \varepsilon_I$ 。在 ε 、 η 和链构型无关的特殊情况下, $\varepsilon_I = \varepsilon_S = \varepsilon$, $\eta_I = \eta_S = \eta$, 上式则还原为 Ptitsyn 公式。

按上式拟合 PMMA 的实验数据(图 6), 求得 $\eta_S = 0.72$, $\varepsilon_I = 0.11$, $\varepsilon_S = 0.56$, $\eta_S = 0.66$ 。按 ε 的定义, 在三旋转态的场合时,

$$\varepsilon = P_I \sin \varphi_I + P_g \sin \varphi_g + P_g \sin \varphi_g \quad (12)$$

P_I 、 P_g 和 P_g 为各构象态出现的几率, φ_I 、 φ_g 、 φ_g 为对应的旋转角。由于 $\sin \varphi_g$ 总是小于零, 因此 ε_I 、 ε_I 较大, 表明 g 构象态在 PMMA 分子链中出现的几率很小, PMMA 的构象能计算结果与此相符^[19]。

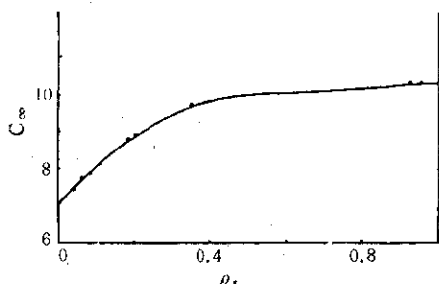


图 6 公式(11)计算值与实验值的拟合曲线

$\varepsilon_I = 0.11$; $\eta_I = 0.72$; $\varepsilon_S = 0.56$; $\eta_S = 0.66$

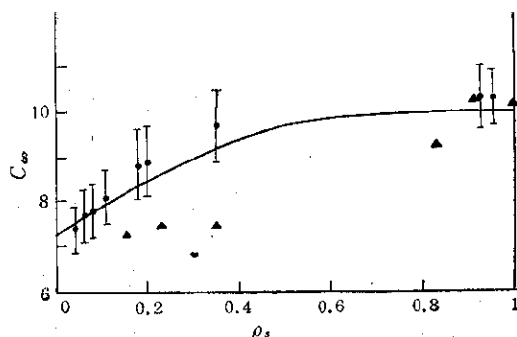


图 7 理论计算值与实际值比较

● 本实验值; ▲ 文献值^[13]

最近 Flory^[14] 和 Sundararajan^[15] 分别采用六旋转异构态和三旋转异构态模型计算了立构规整 PMMA 的 C_∞ , 在假定分子链上不同构型单元服从 Bernoulli 分布条件下, 用 Monte Carlo 方法研究了不同立构单元含量对 C_∞ 的影响, 其结果与本文实测的 Bernoulli 分布型 PMMA 数据在实验误差范围内是相符的(见图 7)。

值得注意的是, 虽然实验和理论都一致证实无论是溶液还是本体^[16]中 PMMA 的无扰尺寸都是 $\langle \bar{R}_0^2 \rangle_{\text{全同}} > \langle \bar{R}_0^2 \rangle_{\text{间同}}$, 但是表征高分子链柔性的物理量 T_g 却是 $T_{g\text{间同}} > T_{g\text{全同}}$, 这和现有的玻璃化温度理论^[17]预言的结果正好相反, 有关这方面的研究工作将另文发表。

附录 1

在间歇式粘度计场合文献^[8]中的(35)式改写为

$$Y(\beta, \bar{v}_i) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} Y(\beta, v_o) \cdot dv_o \quad (1')$$

令 $V'_i = v_i + 1/2(v_{i+1} - v_i)$, $X_o = v'_i - v_o$, $\xi^2 = \sigma_o^2/(\sigma_o^2 + \sigma_T^2)$, 则(1')可表示为

$$Y(\beta, \bar{v}_i) = Y(\beta, v'_i) \int_{-0.5}^{0.5} e^{-\frac{\xi^2 x^2}{2\sigma_o^2}} \cdot e^{\frac{x}{\sigma_o^2} (\tau^2 A\beta - \xi^2 x_o)} \cdot dx \quad (2')$$

对多分散样品, $\sigma_o^2 + \sigma_T^2 > 5$, 或 $a = \xi^2 x^2 / 2\sigma_o^2 < 2.5 \times 10^{-2}$, 因此采用下面近似式

$$e^{-a} \approx 1 - a + a^2/2 \quad (3')$$

(3')式代入(2')式, 积分得

$$Y(\beta, \bar{v}_i) = Y(\beta, v'_i) e^{-\frac{(v_{i+1} - v_i)^2}{4(\sigma_T^2 + \sigma_o^2)}} \cdot e^{0.02113^2} \quad (4')$$

$$B = (\sigma_T^2 A\beta - X_o) / (\sigma_T^2 + \sigma_o^2)$$

用上式中的 $Y(\beta, \bar{v}_i)$ 取代文献^[8]中的 $Y(\beta)$ 即可导出公式(3)。

附录 2

全同立构链和间同立构链坐标系设置类似文献[8]。令 P_i 为间同立构连接几率, 对应无规立构的变换矩阵序列为

$$A, B, A, B, A, B, \dots \quad (1'')$$

其中 $A = P_i \langle T_i^* \rangle + (1 - P_i) \langle T_i \rangle$; $B = P_i \langle T_i \rangle + (1 - P_i) \langle T_i^* \rangle$,

$$\langle T_i^* \rangle = \begin{vmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i & 0 \\ -\eta_i \sin \theta_i & -\eta_i \cos \theta_i & -\varepsilon_i \\ \varepsilon_i \sin \theta_i & \varepsilon_i \cos \theta_i & -\eta_i \end{vmatrix} \quad \langle T_i \rangle = \begin{vmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i & 0 \\ -\eta_i \sin \theta_i & -\eta_i \cos \theta_i & \varepsilon_i \\ \varepsilon_i \sin \theta_i & \varepsilon_i \cos \theta_i & \eta_i \end{vmatrix}$$

$$\langle T_i \rangle = \langle T_i^* \rangle \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

由(1'')式依照独立旋转链的无扰尺寸计算方法^[18], 即可推得(11), 具体运算过程较繁, 本文从略。

致谢 本工作曾得到金春山同志热情帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Jenkins, R., Porter, R. S., *Adv. Polym. Sci.*, 1980, 36, 1.
- [2] Tsuruta, T., *J. Macromol. Chem.*, 1966, (1), 31.
- [3] Katchalsky, A., Eisenberg, H., *J. Polym. Sci.*, 1951, 6, 145.
- [4] Bovey, F. A., *J. Polym. Sci.*, 1960, 44, 173.

- [5] 金春山、郑强、杨国钧、孙淑莲、程锦时, 高分子通讯, 1985, (4), 245.
- [6] 应圣康等著, “共聚合原理”, 化工出版社, 北京, 1984 年, 第 486 页.
- [7] Tun, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 375.
- [8] Marais, L., Gallot, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1955.
- [9] Stockmayer, W. H., Fixman, M. J., *J. Polym. Sci.*, 1963, C-1, 137.
- [10] D. W. 范克雷维伦著, “聚合物性质”, 中译本, 科学出版社, 北京, 1981 年, 第 136 页.
- [11] Yamakawa, H., “Modern Theory of Polymer Solutions”, Harper and Row, New York, 1971.
- [12] Birstein, T. M., Pitsyn, O. B., *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 1952, 1952, 26, 1215.
- [13] Jenkins, R., Porter, R. S., *Polymer*, 1982, 23, 105.
- [14] Sundararajan, P. R., *Macromolecules*, 1966, 19, 415.
- [15] Vactello, M., Flory, P. J., *Macromolecules*, 1986, 19, 405.
- [16] Reilly, O., *Macromolecules*, 1985, 18, 2747.
- [17] Privalko, V. P., Lipatov, Y. S., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, B7(3), 431.
- [18] 何福成, 高分子通讯, 1980, (1), 1.
- [19] Sundararajan, P. R., Flory, P. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5025.

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN CHAIN STRUCTURE OF PMMA AND UNPERTURBED DIMENSIONS

LU Xinya and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The unperturbed dimensions for a series of poly (methyl methacrylates) with Bernoullian distribution of stereochemical composition has been studied. A technique involving a gel permeation chromatography coupled with capillary viscometer was used for this purpose. The effect of the column dispersion of the GPC columns on the measurement of unperturbed dimension has been discussed. It has been shown that the experimental results are in good agreement with the values predicted by Monte Carlo calculation.

A modified equation has been proposed to calculate the unperturbed dimension of the polymers with asymmetric substituents and independent internal rotations.

The parameters, K and α of $[\eta] = KM^\alpha$ for a series of stereoregular PMMA in tetrahydrofuran at 30°C has also been determined.

Key words Poly (methyl methacrylates), Unperturbed dimension, Tacticity, Conformational statistics