

聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解和消旋的空间立构效应*

罗云霞 关剑秋 李洪兴 刘惠清 丁孟贤

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文研究了三种不同空间立构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射效应, 提出裂解过程是一种裂解与重合的动态平衡过程。分子量降低和消旋作用对温度的依赖性, 是由于分子运动和笼罩效应以及重合的空间位阻效应所致。辐照温度愈高, 裂解产额愈大。相同条件下辐照, 全同立构比无规立构试样的裂解产额更大。

全同立构聚甲基丙烯酸甲酯辐照后, 不仅分子链断裂, 而且空间立构也发生很大变化。随着辐照剂量的增加, 全同立构含量逐渐减少, 而无规立构含量和间同立构含量却逐渐增加。

关键词 全同立构聚甲基丙烯酸甲酯、辐射裂解、辐射消旋

辐射裂解和辐射交联一样, 是聚合物辐射化学中的重要反应之一。聚甲基丙烯酸甲酯是一种典型的辐射裂解型聚合物, 它具有较高的玻璃化温度, 又有三种不同空间立构产物, 因此, 是研究辐射裂解反应的好对象。

无规立构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解行为, 早有各种研究报道, 如顺磁共振, 吸收光谱, 和物理性能等^[1,2,3]。但迄今为止, 对于其它立构(全同立构和间同立构)试样的辐射效应, 全同立构试样的辐射消旋作用^[4], 以及空间立构对聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解反应的影响等却很少报道。

本文以无规立构, 全同立构和间同立构聚甲基丙烯酸甲酯为原料, 研究空间立构对辐射效应的影响, 研究辐射引起的空间立构变化, 以及这些空间立构变化所反映出的辐射化学反应机理。这些不仅对于辐射化学特别是生物的辐射效应的深入研究, 具有很大意义, 而且对于改善高分子材料的辐射稳定性, 研制耐辐射新材料也具有实际指导意义。

实 验 部 分

1. 试样

市售无规聚甲基丙烯酸甲酯, $M_w = 1.10 \times 10^5$, $M_n = 6.10 \times 10^4$, $T_g = 104^\circ\text{C}$ 。全同聚甲基丙烯酸甲酯, 阴离子聚合制得, $M_w = 3.98 \times 10^5$, $M_n = 4.40 \times 10^4$, $T_g = 52^\circ\text{C}$ 。间同聚甲基丙烯酸甲酯, 美国 polyscience 产品。

2. 分子量测定

* 国家自然科学基金项目; 1989年5月3日收到。

(1) 凝胶渗透色谱法,以四氢呋喃为溶剂,在 25℃ 测定。

(2) 特性粘度的测定,全同立构试样在 30℃ 氯仿溶液中测定;无规立构试样在 25℃ 苯溶液中测定,并分别由下式计算其分子量:

$$[\eta] = 4.3 \times 10^{-3} M^{0.80} \quad (\text{全同立构})$$

$$[\eta] = 7.24 \times 10^{-3} M^{0.76} \quad (\text{无规立构})$$

3. 空间立构的测定

利用 TEOL-FX-100NMR 谱仪以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定其 ^1H NMR 谱。

4. 辐照

试样放入玻璃管内,抽真空至 2×10^{-4} 毛,封管,放入 9 万居里 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线源中辐照。

结 果 和 讨 论

1. 辐射裂解的温度效应

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分别在 -196°C , -78°C , 22°C , 以及玻璃化温度以上的 60°C (全同立构试样)和 110°C (无规立构试样)进行辐照,并测定辐照样品的特性粘度,计算其分子量。结果表明,在相同辐照剂量下,随着辐照温度的增高,裂解反应加剧,分子量降低的幅度更大。比如无规 PMMA 在 -196°C 经 3.9×10^6 拉特辐照后,分子量降低了 12.7%,而在室温(22°C)下经相同剂量辐照后,分子量则降低 26.6%,在玻璃化温度以上的 110°C ,以同样剂量辐照的试样,分子量降低达 38.2%。分子量随辐照温度的变化如图 1 和图 2 所示。

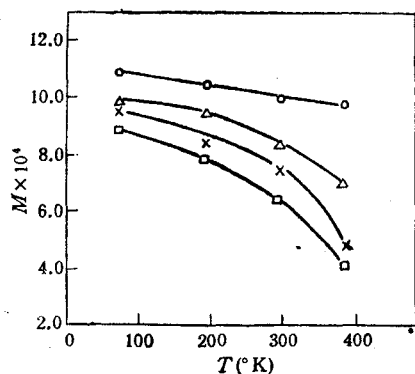


图 1 无规 PMMA 分子量降低与辐照温度的关系图

辐照剂量: ○— 9.75×10^5 拉特 △— 3.90×10^6 拉特 ×— 6.50×10^6 拉特 □— 9.75×10^6 拉特

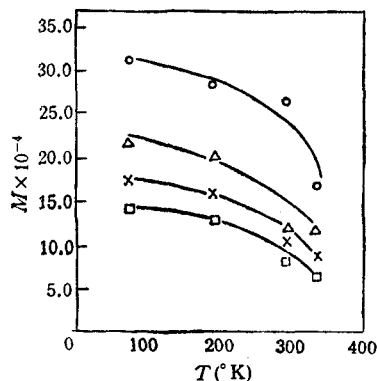


图 2 全同 PMMA 分子量降低与辐照剂量的关系图

辐照剂量: ○— 9.75×10^5 拉特 △— 3.90×10^6 拉特 ×— 6.50×10^6 拉特 □— 9.75×10^6 拉特

根据

$$\frac{1}{M} = \frac{G}{0.96 \times 10^6} \cdot r \quad (1)$$

将实验所得分子量倒数 $1/M$ 对辐照剂量 r 作图(图 3 和图 4),并由图和(1)式求出各相应辐照温度下的裂解产额 G 值。它们与辐照温度的关系如图 5 所示,即辐照温度愈高,裂

解产额 G 值愈大。从分子运动和力学松弛的角度, 人们认为聚甲基丙烯酸甲酯具有四种转变—— $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 转变, 这些转变和分子结构中某些基团的转动以及分子链段运动有着

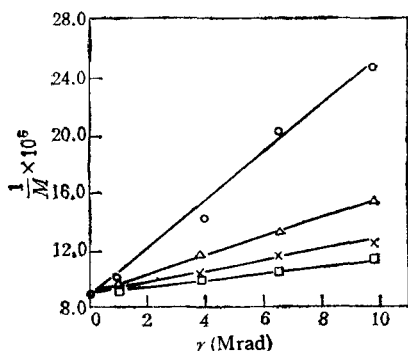


图3 无规 PMMA 的 $1/M \sim r$ 关系图
辐照温度: $\circ$ —110°C, $\triangle$ —22°C,
 $\times$ —78°C, $\square$ —196°C

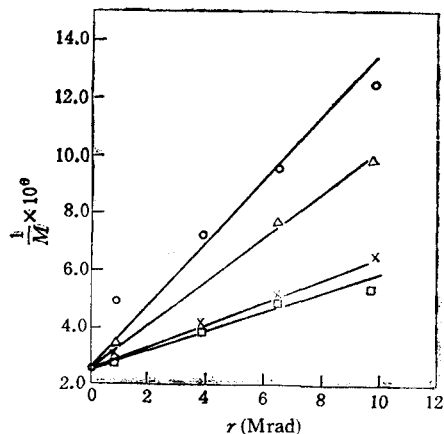


图4 全同 PMMA 的 $1/M \sim r$ 关系图
辐照温度: $\circ$ —60°C, $\triangle$ —22°C,
 $\times$ —78°C, $\square$ —196°C

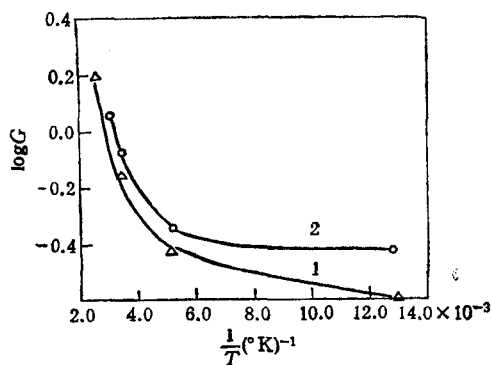
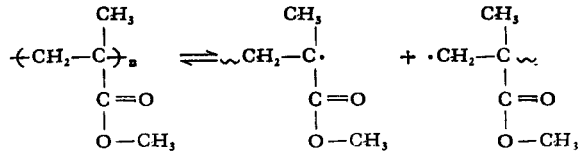


图5 辐射裂解产额 G 随温度的变化
 $\circ$ —全同立构, $\triangle$ —无规立构

密切的关系。当辐照是在低温下进行时, 只有侧基和短链段发生运动, 而较长链段不能运动。主链断裂形成的大自由基很难离开原来的位置, 相反却容易发生重合, 这就是所谓的“笼罩效应”。当辐照温度升高, 尤其是超过玻璃化温度以后, 聚合物分子中较长链段也发生运动, 主链断裂形成的大自由基就容易发生位移, 而重合的几率变小, 因此, 高温下表现出裂解 G 值增加。表 1 所列为由裂解 G 值与辐照温度的关系 (见图 5), 估算不同温度区域的裂解活化能。

可以看出, 裂解活化能随辐照温度的增高而增大, 分子运动的活化能也随温度升高而增大, 两者的变化趋势是一致的。因此可以认为, 分子运动的加剧以及较长链段的分子运动, 促进了聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解。考虑到笼罩效应的存在, 辐射裂解可以下列可逆反应方程式表示:



温度升高,分子运动加剧,平衡向右即向裂解方向转移;温度降低,分子运动减弱,平衡向左即向自由基重合方向转移。因此,辐射裂解的温度效应,可以解释为分子运动和笼罩效应的结果。

表 1 各温度区域内的辐射裂解活化能

温度区域(℃)	裂解活化能, ΔE (焦耳/克分子)	
	无规 PMMA	全同 PMMA
-196℃~-78℃	452.1	142.3
-78℃~22℃	2921.8	3152.1
22℃~60℃	—	6798.1
22℃~110℃	8715.2	—

2. 辐射引起的立构变化

关于空间立构随辐照剂量变化的研究很少,至于引起空间立构变化的机理讨论更未涉及,Todd^[5] 等指出,在聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解中,包含主链 C—C 键的断裂生成大分子自由基。

全同立构聚甲基丙烯酸甲酯,经 γ-射线辐照后,和无规聚甲基丙烯酸甲酯一样,发生分子链断裂。分子量变化规律和无规立构试样相似。此外,它的空间立构也发生很

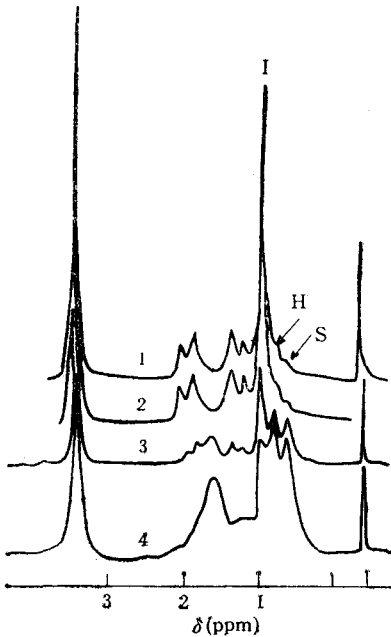


图 6 全同 PMMA 在 60℃ 辐照的核磁 ¹H 谱
1. 未辐照 2. 9.75×10⁶ 拉特 3. 5.01×10⁷ 拉特 4. 9.75×10⁷ 拉特

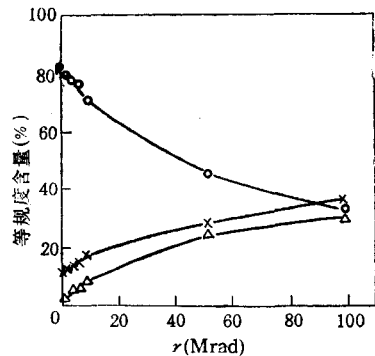


图 7 全同 PMMA 在 60℃ 辐照后,空间立构随辐照剂量的变化
○. 全同立构含量 ×. 无规立构 △. 间同立构

大变化,图 6 为 60°C 下经不同剂量辐照后,全同立构试样的核磁氢谱图。十分明显,随着辐照剂量的增加,表征全同立构的峰 I,其峰高逐渐下降,当辐照剂量达 9.7×10^7 拉特时,该峰的高度甚至降低得比峰 H (无规立构特征峰)还低;与此相反,表征无规立构的峰 H 和间同立构的峰 S,在原料中非常小,但随着辐照剂量的增加,这两个峰逐渐明显起来,当剂量为 9.7×10^7 拉特时,峰 H 已超过峰 I 的峰高。空间立构的含量随辐照剂量的变化示于图 7,显然,随着辐照剂量的增加,全同立构含量逐渐减少,而间同和无规立构含量却逐渐增加。此外,我们对三种立构试样,分别在其玻璃化温度以上经相同剂量辐照后,测定核磁谱,结果示于图 8 中。从图可见,不同空间立构的试样,经 γ -射线辐照后,引起的空间立构变化极不相同。无规立构和间同立构的聚甲基丙烯酸甲酯辐照后,其空间立构基本不发生变化;全同立构试样有十分显著的立构变化,其中全同立构百分含量大幅度地衰减,而无规立构和间同立构百分含量却明显地增加。由此说明,在聚甲基丙烯酸甲酯的三种空间立构中,全同立构的稳定性最差。

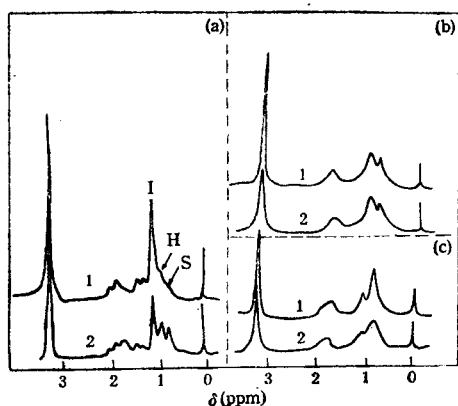
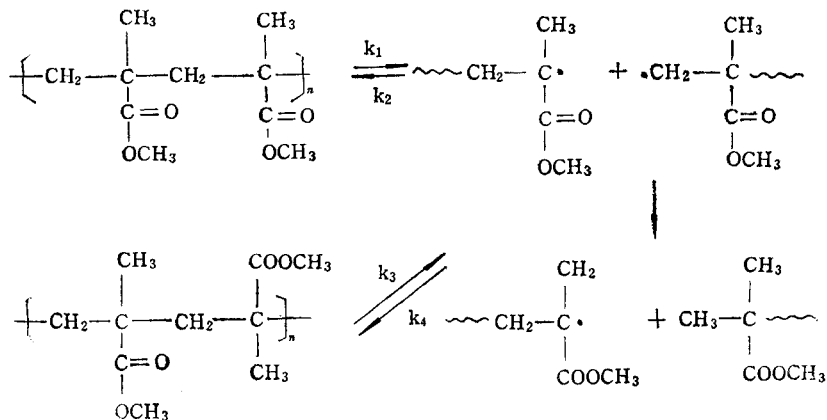


图 8 三种不同立构 PMMA 的核磁氢谱变化

a. 全同立构 b. 无规立构 c. 间同立构

1. 未辐照 2. 辐照 5.01×10^7 拉特

当主链 C—C 键断裂生成大分子自由基时,由于笼罩效应,可使大分子自由基发生重合反应。如下所示重合有两种方式,一种按全同方式,一种按间同方式:



由于空间位阻的关系,两个大自由基重合时按空间位阻小的方式进行重合的几率比按空间位阻大的方式重合的几率大。若按全同立构的方式重合,大的酯基均在链的同侧,空间位阻大。而按间同立构方式重合,由于酯基在链的两侧,位阻小,所以按后一种方式重合的几率大。由于上述笼罩效应,裂解和重合是在辐射裂解反应中的一种动态平衡。以上几种几率的不同,或者说反应速度不同,使全同立构 PMMA 辐照后逐渐变为无规乃至间同立构 PMMA。因为这两种立构的空间位阻都比全同立构小,这也是无规立构和间同立构试样,在辐照裂解时空间立构变化不大的原因所在。

3. 全同立构聚甲基丙烯酸甲酯辐照消旋的温度效应

图 9 所示为全同立构聚甲基丙烯酸甲酯,在不同温度辐照后的核磁氢谱。从该图可以看出,在相同辐照剂量下,辐照温度愈高,全同立构含量降低得愈显著,说明这种辐照消

旋机理可能是按上述机理进行。即为辐射裂解 $\rightleftharpoons$ 重合反应的一种动态平衡,而不是由于辐照使链段处于激发态而引起重排的结果。因为按后一种方式进行重排,它的温度依赖关系很小,不会像实验中所观察到的有较大温度依赖性。

基于这种平衡反应过程,特别是空间位阻效应对此过程的影响,和无规 PMMA 相比,在相同辐照温度下,特别是在玻璃化温度以上,全同立构 PMMA 的分子量降低得更快。比如,全同立构 PMMA 在 60℃ 经 9.7×10^5 拉特辐照,分子量由 3.27×10^5 降至 1.72×10^5 ,即降低了 47.4%;而无规立构 PMMA 至 110℃ 经相同剂量辐照后,分子量由 1.13×10^5 降至 9.75×10^4 ,只降低了 13.7%。由图 5 也可清楚地看出,在各种辐照温度下,全同立构 PMMA 的裂解 G 值都比相应温度下,无规立

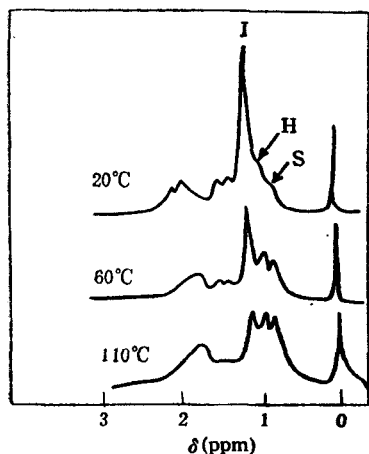


图 9 在不同辐照温度下,经 5.01×10^7 拉特辐照的全同 PMMA 核磁氢谱

构 PMMA 的裂解 G 值大。正如前面所述,聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解,包含着主链断裂形成两个大自由基。对于全同立构 PMMA,辐射裂解时所生成的两个大自由基,若处于“全同相对位置”,庞大的侧基酯基皆在链的同侧,由于空间位阻大,重合速度小,即 k_2 变小。特别是辐照温度高时,分子运动快,重合速度比裂解速度更小,因而裂解 G 值比相同温度下无规立构 PMMA 的裂解 G 值大。

参 考 文 献

- [1] Alexander, P., Charlesby, A. and Ross, M., *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A223, 392.
- [2] Lawton, E. J., Bueche, A. M. and Balwit, J. S., *Nature, London*, 1953, 172, 76.
- [3] Wall, L. A. and Brown, D. W., *J. Phys. Chem.*, 1957, 62, 129.
- [4] Thompson, E. V., *Polymer Letters*, 1965, 3, 675.
- [5] Todd, A., *J. Polym. Sci.*, 1960, 42, 223.

THE STERIC EFFECT ON THE RADIATION-INDUCED CHAIN SCISSION AND RACEMIZATION OF ISOTACTIC POLY (METHYL METHACRYLATE)

LUO Yunxia, GUAN Jianqiu, LI Hongxing, LIU Huiqing and DING Mengxian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The radiation effect on poly (methyl methacrylate) with different tacticities was studied. It was proposed that chain scission process was in a kinetic equilibrium between scission and recombination. The dependence of chain scission and racemization on temperature results from molecular motion, "cage effect" and steric hindrance during recombination. *G*-value of chain scission increases with irradiation temperature. For isotactic PMMA, it is greater than that for atactic one.

For isotactic PMMA, radiation induces not only chain scission but also racemization. Isotactic diad decreases with the increase of radiation dose. Meanwhile, atactic and syndiotactic diad increases.

Key words Isotactic poly (methyl methacrylate), radiation, chain scission, racemization