

结晶对等规立构聚甲基丙烯酸甲酯辐射消旋 和辐射裂解的影响*

罗云霞 关剑秋 杨 弘 李淑华 虞 斌 丁孟贤 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文通过核磁共振谱、DSC 和分子量测定, 研究了结晶对等规立构聚甲基丙烯酸甲酯辐射消旋和辐射裂解的影响。分子量测定的结果表明, 等规立构聚甲基丙烯酸甲酯结晶后, 其辐射裂解反应减弱, 裂解 G 值减小将近一半。核磁共振测定辐照试样的空间立构变化结果为: 随着辐照剂量的增加, 等规立构逐渐变为无规立构和间规立构, 其变化规律相似于非晶试样。结果还表明, 晶区的消旋反应比裂解反应更为显著。DSC 测得的试样熔点, 随着辐照剂量的增加而急剧下降, 由 Flory 结晶熔化理论计算得晶区的辐射破坏 G 值为 8.8。该值远大于聚乙烯晶区的破坏 G 值。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯、辐射裂解、辐射消旋

在前一报中^[1], 我们研究了不同空间立构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解和辐射消旋反应, 提出了裂解过程是一种裂解反应与重合反应的动态平衡过程。反应对温度的依赖性是由于分子运动和笼罩效应的结果。本文以等规立构聚甲基丙烯酸甲酯为试样, 研究不同聚集态结构-结晶态和非晶态的辐照效应。进一步探讨这类聚合物辐射裂解和辐射消旋的反应机理, 以及笼罩效应和空间位阻效应对这两种反应的影响, 这些都是聚合物辐射破坏和辐射稳定性研究中的重要问题。特别是许多生物活性的高分子都具有规整的空间立构, 它们的辐射损伤与其分子链断裂和空间立构变化紧密相关。因此, 这些研究对辐射医学和辐射生物学都具有很大意义。

实 验 部 分

试样: 等规立构聚甲基丙烯酸甲酯用阴离子聚合制得。

$$\bar{M}_n = 3.98 \times 10^5, \bar{M}_w = 4.4 \times 10^5, T_g = 52^\circ\text{C}.$$

分子量测定: (1) 凝胶渗透色谱法, 四氢呋喃为溶剂, 25°C 测定。(2) 特性粘度的测定, 用乌氏粘度计在 30°C 下氯仿为溶剂^[2], 五点法测定特性粘数, 按下式计算分子量:

$$[\eta] = 4.3 \times 10^{-3} M^{0.80}$$

* 1990年9月8日收到; 国家自然科学基金资助课题

空间立构的测定: 用 TEOL-FX-100NMR 谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定其氢谱。

DSC 测定: 用美国 Parkir Elmer 公司的 DSC-2C 型示差扫描量热计, 在氮气及 10K/min 条件下测定。

辐照: 真空 ($2.66 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 室温下于 $33.3 \times 10^{14} \text{Bq Co}^{60}$ - γ -射线源中辐照。

结 果 和 讨 论

1. 等规立构聚甲基丙烯酸甲酯的结晶及其表征

用阴离子聚合制得的等规立构聚甲基丙烯酸甲酯是非晶型聚合物。将此聚合物在辛酮-2 中进行诱导结晶^[3], 然后测定其 X-射线广角衍射, 结果示于图 1。从图可以清楚地看到, 在衍射角 5° 至 25° 范围内, 出现了典型的结晶衍射峰。DSC 测定的结果示于图 2, 图中曲线 1 为非结晶试样的 DSC 图。显然, 直到 430K 都未出现结晶熔化的吸热峰; 而在辛酮-2 中结晶后, 试样的 DSC 图为曲线 2, 十分明显, 在 390K 出现了结晶熔化的吸热峰, 由吸热峰面积和克分子熔化热^[4]计算得该结晶试样的结晶度为 34.1%。以上结果表明该试样确为结晶型等规立构聚甲基丙烯酸甲酯。

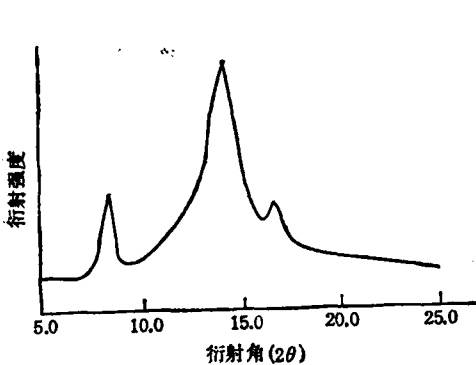


图 1 结晶全同立构 PMMA X-射线衍射图

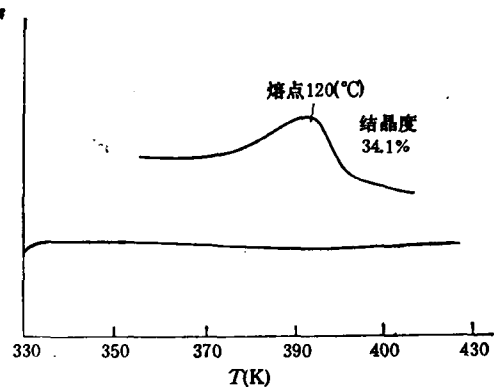


图 2 结晶全同立构 PMMA 的 DSC 图

2. 结晶试样的辐射裂解

在室温真空条件下, 结晶试样经不同剂量辐照后, 其分子量变化的规律与非结晶试样相似, 即随着辐照剂量的增加, 分子量逐渐变小。图 3 所示为两种不同聚集态试样的分子量倒数与辐照剂量的关系图, 根据裂解产额 G 值与辐照剂量 r 和分子量 M_n 的下述关系

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

由图中曲线的斜率, 便可求出试样的裂解 G 值。可以看出, 非晶试样(图中曲线 b 所示)的斜率比结晶试样(图中曲线 a)的斜率大, 前者的裂解产额为 0.87, 后者只有 0.48。这一结果表明, 在相同辐照条件下, 结晶的等规立构聚甲基丙烯酸甲酯, 单位辐照剂量下产生的分子断裂数比非晶型试样要少。可以认为, 由于晶区内晶胞中分子链受晶格的约束, 其活动性减弱, 笼罩效应很强, 故重合几率增大, 致使裂解反应减弱, 裂解 G 值降低。

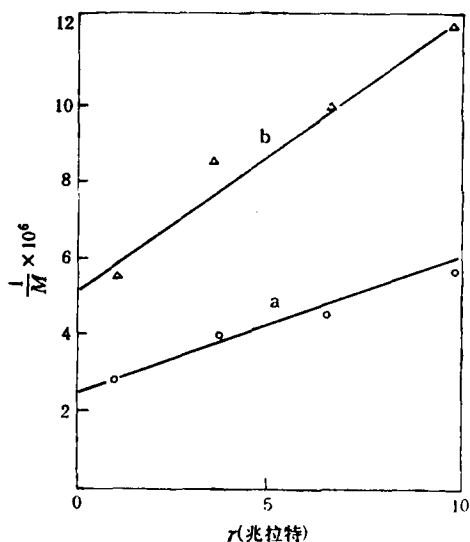


图3 $\frac{1}{M}$ 与辐射剂量的关系
a-结晶试样; b-非晶试样

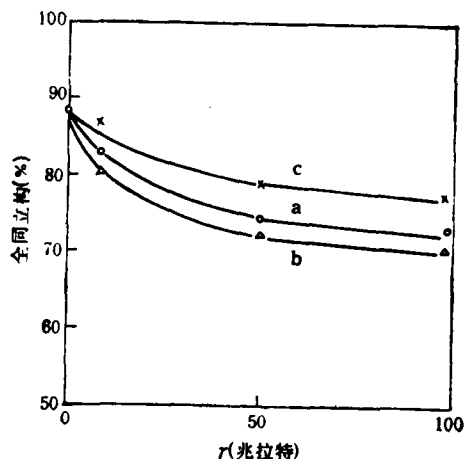
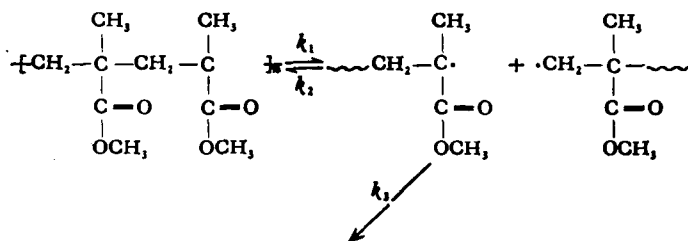


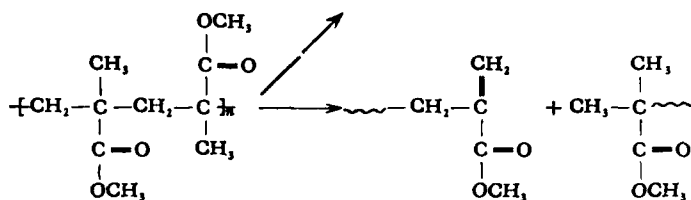
图4 等规立构随辐射剂量的变化
a-结晶试样; b-非晶试样; c-结晶
试样中晶区部分

3. 结晶对辐射消旋反应的影响

和非结晶试样相似, 结晶后的等规立构聚甲基丙烯酸甲酯, 其核磁氢谱随辐射剂量的增加而变化, 表征等规立构的核磁峰逐渐减小, 而表征无规立构和间规立构的核磁峰却逐渐增加。经分峰计算, 所得等规立构含量(三元组)与辐射剂量的关系如图 4a 所示, 非结晶试样则为图 4b 所示。显然, 两者在辐照过程中, 等规立构变化的趋势相同, 只是在绝对值方面, 结晶试样在各剂量下均略高于非晶试样。根据 DSC 测得的结晶熔化热, 计算辐照前后试样的结晶度。对于结晶试样来说, 在各相应辐照剂量下, 扣除非晶部分对辐照消旋的贡献外, 便可看出结晶区等规立构含量随辐照剂量的变化, 如图 4 中的曲线 C 所示。这就清楚地表明, 结晶区内的等规立构含量也随着辐照剂量的增加而减少, 消旋反应在结晶区内确实存在, 而且与晶区内的裂解反应相比, 要显著得多。这可由辐照消旋和裂解反应中的笼罩效应和空间位阻效应来解释。

当等规立构聚甲基丙烯酸甲酯受到 γ -射线辐照时, 主链 C—C 键发生断裂生成大分子自由基, 由于笼罩效应, 使这些大分子自由基发生部分重合反应。重合的方式有两种, 一种是按等规立构的方式重合, 一种是按间规立构的方式重合^[1]:





若按等规立构的方式重合,大的侧基(酯基)均在链的同侧,空间位阻大;而按间规立构方式重合,由于酯基在链的两侧,空间位阻小。在结晶区内,分子链断裂后,由于分子链受晶格的约束,笼罩效应很强,重合几率增大,因而裂解反应减弱。然而,在链断裂与重合的平衡反应过程中,由于按等规立构的方式重合,空间位阻大,因而后一种方式的重合反应,其几率大于前者,这就是结晶试样辐射消旋大于辐射裂解的原因所在。

4. 晶区破坏及其与消旋反应的关系

结晶等规立构聚甲基丙烯酸甲酯,经不同剂量辐照后,其 DSC 结果示于图5。可以看出,随着辐照剂量的增加,结晶熔化峰向低温方向移动,从图 6 能更清楚地看出,随着辐照剂量的增加,熔点急剧下降。由熔化热计算的结晶度也急剧下降,而且下降的幅度远比我们研究过的聚乙烯^[9]大得多。这是因为聚甲基丙烯酸甲酯的分子链上,有一个大的侧基(酯基)。正如前面所述,当晶区内分子链在断裂与重合的平衡反应过程中,由于空间位阻效应,重合反应的结果使原来的等规立构部分地变为间规立构和无规立构,而且这种变化随着辐照剂量的增加而增加。由于空间立构的变化-消旋反应的发生,使晶区产生大的晶格缺陷,原有的规整的晶格排列便受到破坏。和聚乙烯的结晶破坏机理相似,是结晶内部辐射化学反应所引起,但结晶破坏的程度比聚乙烯更为显著。

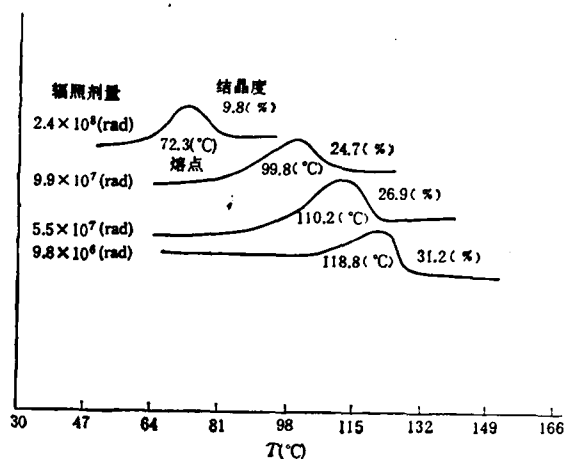


图5 辐照结晶等规立构聚甲基丙烯酸甲酯的 DSC 图

按照 Flory 结晶熔化理论,熔点下降与辐射引起的晶格缺陷浓度相对应:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln n_A \approx \frac{R}{\Delta H} (1 - n_A) \quad (1)$$

$$G = \frac{(1 - n_A)N}{M} \times \frac{10^2}{6 \times 10^{19} D} \quad (2)$$

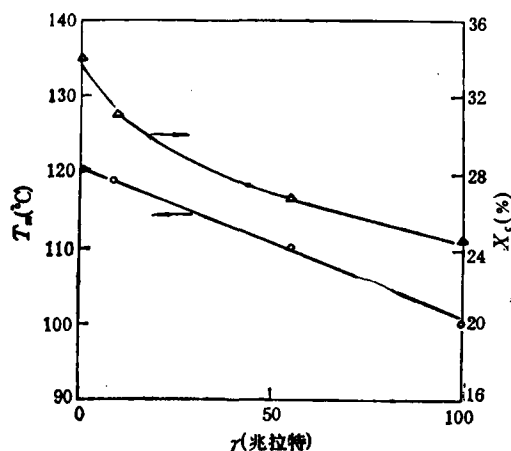
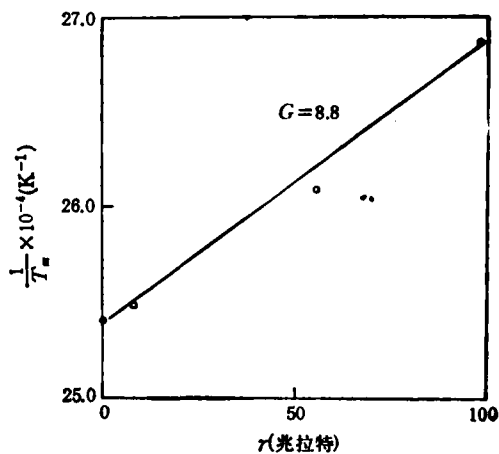


图6 熔点和结晶度与辐射剂量的关系图

图7 $\frac{1}{T_m}$ 与辐射剂量的关系

式中: n_A -晶区中结构单元的克分子分数; $1 - n_A$ -晶区中缺陷结构单元克分子分数; ΔH -结构单元克分子熔化热; N -阿佛加德罗常数; D -辐照剂量; T_m -辐照试样的熔点; T_m^0 -未辐照试样的熔点; R -气体常数; M -结构单元分子量。

将 DSC 测得的熔点代入上述关系中,即由熔化温度的倒数对辐照剂量作图(图7),由图中直线的斜率,便可估算出结晶区辐射破坏的 G 值,其值为 8.8。这充分说明,等规立构聚甲基丙烯酸甲酯的结晶聚合物,在遭受 Co^{60} - γ -射线辐照后,不仅发生分子链断裂和空间立构变化,而且由于在结晶区内此二种反应的发生,致使结晶遭受破坏。

综上所述,结晶的等规立构聚甲基丙烯酸甲酯具有更强的笼罩效应,因而重合几率比非晶试样强,辐射裂解 G 值降低;由于重合反应的空间位阻效应,结晶的等规立构聚甲基丙烯酸甲酯,其辐射消旋反应更显著;晶区内的裂解、重合、消旋反应的发生,导致了结晶的破坏,其破坏 G 值为 8.8。

参 考 文 献

- [1] 罗云霞、关剑秋、李洪兴、刘惠清、丁孟贤,高分子学报,1990,6,675
- [2] Thompson E. V., *Polymer Letters*, 1965, 3, 675
- [3] Goode W. E., Owens F. H., Fellmann R. P., Snyder W. H. Moore J. E., *J. Polym. Sci.*, 1960, 46, 317
- [4] Kusy R. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1976, 14, 1527
- [5] Luo Yunxia, Wang Guoying, Lu Yaolie, Chen Nanyu, Jiang, Bingzheng *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 25, 359

THE RADIATION-INDUCED RACEMIZATION AND CHAIN-SCISSION IN CRYSTALLINE ISOTACTIC POLY (METHYL METHACRYLATE)

LUO Yunxia, GUAN Jianqiu, YANG Hong, Li Shuhua, YU Bin

DING Mengxian, JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The radiation-induced racemization and chain-scission of crystalline isotactic poly (methyl methacrylate) (i-PMMA) were studied with proton NMR, DSC and molecular weight(MW) determination. It is shown from MW results that the chain-scission reduces in crystalline phase. Its G-value is only half of that in amorphous region. NMR study on the radiation-induced change of stereospecific structure indicates that iso-PMMA transforms gradually into syndiotactic and atactic ones, similar to what happens in amorphous phase. However, radiation-induced racemization in crystalline state is more remarkable than chain-scission reaction. Such an effect could be well explained with the effect of "cage" and steric hindrance on above-mentioned two reaction mechanisms, as we proposed before. Because of both reactions taking place within crystalline region, the reduction of melting point of iso-PMMA with radiation dose is more remarkable. The G-value of the damage in crystalline phase estimated is 8.8, which is much higher than that in polyethylene.

Key words Poly(methyl methacrylate), Radiation-induced chain-scission, Racemization