分子活动性对 *iso*-PMMA 辐射裂解和消旋的影响

罗云霞* 杨弘 虞斌 丁孟贤 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 以全同立构聚甲基丙烯酸甲酯 (*iso*-PMMA) 为对象, 用核磁共振谱和分子量测定等手段, 研究了不同物理状态, 即无定型固态, 结晶态和稀溶液状态下的辐射裂解和辐射消旋反应。结果表明, 在稀溶液状态下辐照, 其裂解反应最强, 而消旋反应最弱; 结晶状态下辐照, 则裂解反应最弱而消旋反应最强。这充分说明了分子的活动性对反应的影响, 进一步验证了前已提出的高分子链断裂-重合-消旋的平衡反应机理。

关键词: 消旋 裂解 辐射效应 聚甲基丙烯酸甲酯 分子活动性

不同空间立构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射裂解和裂解反应的温度效应, 以及等规立构聚甲基丙烯酸甲酯的辐射消旋反应, 已在前两篇文章中进行了讨论^[1,2]。探讨了裂解反应机理, 提出了裂解反应是裂解与重合的一种动态平衡过程。因此, 反应对温度的依赖性十分显著。而在重合反应过程中, 由于空间位阻效应, 产生了立构变化, 等规立构逐渐变为无规立构和间规立构, 因而出现了消旋现象。

为了进一步研究聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解与辐射消旋反应的机理, 本文研究高分子链在不同物理状态下, 即在无定型固态和结晶态以及溶液状态下的辐射效应。在这三种状态下, 分子链的活动性极不一样。在溶液中, 特别是在稀溶液中, 分子链的活动性大; 而在固态下, 特别是在结晶状态下, 分子链却被约束而很难活动。这对于辐射裂解和辐射消旋反应机理的研究是十分有意义的。

1 实验部分

试样制备: 等规立构聚甲基丙烯酸甲酯是采用阴离子聚合制得, 产物为无定型聚合物。结晶试样是采用溶液结晶方法制备, 即将无定型试样溶于辛酮-2中进行结晶^[3,4]。溶液试样是以氯仿为溶剂, 浓度为1%的稀溶液。

分子量测定: 以氯仿为溶剂, 在30℃下测定聚合物的特性粘度, 按下式计算其分子量^[5]:

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

辐照: 试样放入玻璃管内, 抽真空脱气至 2.66×10^{-2} Pa, 封管放入 33.3×10^{14} Bq 的 Co^{60}

空间立构的测定：用 TEOL-FX-100NMR 谱仪，以 DCCl_3 为溶剂，TMS 为内标，测定其 ^1H NMR 谱。

2 结果和讨论

2.1 不同物理状态下的辐射裂解反应

等规立构聚甲基丙烯酸甲酯的无定型试样，结晶试样以及氯仿稀溶液试样，在室温真空中进行辐照，其摩尔质量随辐照剂量的变化如图 1 所示。由图可见，在三种情况下，其摩尔质量均随辐照剂量的增加而降低，但其下降幅度却有很大差别。为了考察三种情况下的裂解反应产额，根据 Charlesby 关于聚合物辐射裂解过程中，摩尔质量与辐射剂量及裂解产额的关系可表为

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

式中 M 为聚合物的摩尔质量， r 为辐照剂量， G 为裂解产额。将摩尔质量倒数与其对应的辐照剂量作图（如图 2 所示），由图中各线的斜率求得相应的裂解产额（ G 值），列于表 1。从表

图 1 *iso*-PMMA 的摩尔质量随辐照剂量变化
Fig.1 The variation of molar mass (MM) of *iso*-PMMA with radiation dose

× — crystalline *iso*-PMMA
Δ — amorphous *iso*-PMMA
○ — *iso*-PMMA in solution

图 2 摩尔质量倒数与辐照剂量的关系
Fig.2 The variation of the reciprocal of MM of *iso*-PMMA with radiation dose

× — crystalline *iso*-PMMA
Δ — amorphous *iso*-PMMA
○ — *iso*-PMMA in solution

中数据可以清楚地看到，在氯仿稀溶液中裂解产额最大，而在结晶状态下裂解产额最小。这正说明，裂解反应是裂解与重合的一种动态平衡过程，它与分子的活动性密切相关。当分子

处于稀溶液状态，分子的活动性大，笼罩效应弱，分子链断裂形成的大分子自由基，很容易离开原来的位置，因而相互重合的几率小，永久性断裂的几率大，裂解产额大。相反，在固体状态下，由于整个分子链难以活动，特别是在结晶状态下，分子链的活动还受晶格的约束，活动更加困难。分子链断裂后生成的大分子自由基，由于笼罩效应很强，相互重合的几率比在稀溶液中要高得多，因而裂解产额大大降低。

表1 室温真空下的辐射裂解产额 (G值)
Table 1 The G-value of chain scission of iso-PMMA of different states, irradiated under vacuum at room temperature

States of iso-PMMA in dilute solution	amorphous solid crystalline solid		
	G-value	5.1	0.89 0.48

2.2 不同温度下的裂解反应

图3所示为等规立构聚甲基丙烯酸甲酯在无定型固体状态下，于不同温度下辐照的结果。由图可见，在各种温度下，其摩尔质量均随辐照剂量的增加而降低，但其下降的幅度也很不相同。十分明显，在 -78°C 下辐照，摩尔质量的降低最为缓慢；而在 60°C 辐照，摩尔质量降低却最为迅速，这显然是与分子链的活动性有关。正如大家都知道，聚甲基丙烯酸甲酯的分子运动具有四种转变，即 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种转变。其 α 转变即玻璃化转变，大约在 52°C ，在此温度以上，它的分子链段具有活动性。因此，在 60°C 下进行辐照，主链断裂后形成的大分子自由基容易发生位移，相互重合的几率低，永久性断裂增加，摩尔质量下降的幅度大。相反，在低于玻璃化温度，特别在 -78°C 下，不仅链段不能运动，就连酯基的转动也不能发生，因为由酯基转动而引起的 β 转变发生在零度附近。在这种情况下，主链断裂后形成的大分子自由基，很难离开原来的位置，却容易相互重合，所以摩尔质量降低的幅度小。即使在氯仿稀溶液中，如果将

图3 无定型试样在不同温度辐照的摩尔质量变化
Fig.3 The variation of molar mass of amorphous iso-PMMA with radiation dose at different radiation temperatures
1— -78°C
2—room temperature
3— 60°C

图4 氯仿溶液试样的摩尔质量与剂量的关系
Fig.4 The variation of MM of iso-PMMA irradiated in its chloroform solution at different temperatures with radiation dose
1— -78°C , 2—room temperature

溶液冷冻至 -78℃进行辐照，其裂解产额也大为降低，如图 4 所示。不同温度的裂解产额列于表 2。

表2 不同温度下辐照的裂解产额

Table 2 The G-value of chain scission of amorphous *iso*-PMMA and its solution, irradiated at different temperatures

Radiation temperature	60℃	Room temperature	-78℃
G-value in amorphous solid	1.21	0.89	0.46
G-value in CHCl ₃ solution		5.10	3.02

2.3 空间立构变化与分子活动性的关系

等规立构聚甲基丙烯酸甲酯，在辐照裂解的同时，还发生空间立构的变化，使等规立构遭致破坏，而变成无规立构和间规立构，即发生消旋反应。表 3 所示为各种剂量下辐照样品的核磁氢谱结果。从表中的数据可以清楚地看到，在固态下辐照，其等规度随着辐照剂量的增加而降低。我们曾提出，聚甲基丙烯酸甲酯的裂解反应，是一种裂解与重合的动态平衡过程，该过程可用下式表示^[1]：

表3 真空室温辐照试样的核磁氢谱

Table 3 The variation of mm, mr(rm) and rr triads content with radiation dose in amorphous *iso*-PMMA and its CHCl₃ solution

States	Radiation dose	mm,%	mr(rm),%	rr, %
Amorphous solid	0 Gy	83.10	11.94	4.95
	9.75×10 ³	76.19	16.83	6.98
	3.90×10 ⁴	74.84	18.01	7.16
	6.50×10 ⁴	73.09	18.91	8.00
	9.75×10 ⁴	71.30	19.34	9.36
Solution in CHCl ₃	0 Gy	84.91	12.10	3.03
	9.75×10 ³	86.49	10.38	3.10
	1.85×10 ⁴	84.80	12.18	3.08
	3.90×10 ⁴	84.90	11.87	3.18

显然, 当主链断裂形成的大分子自由基发生重合反应的时候, 受空间位阻效应的影响, 按空间位阻小的方式 (间规或无规) 进行重合反应的几率会更大些, 这便是等规度变化的原因所在。

图 5 所示为无定型固态试样, 在相同辐照剂量下, 空间立构变化与辐照温度的关系。由图可见, 在其它辐照条件相同的情况下, 空间立构的变化随着辐照温度的增高而加剧。这正是由于在温度增高的时候, 分子的活动性增大, 大分子自由基容易发生位移, 相互重合的几率降低, 永久性断裂的几率增加, 导致链断裂 G 值增大, 如前所述。但一旦发生重合反

应, 也就容易按空间位阻小的方式进行, 即重合为间规或无规立构。从表 3 的核磁氢谱结果, 可以十分清楚地看出, 当分子处于不同状态下辐照, 其空间立构变化也不相同。在溶液中, 由于分子的活动性很大, 加之溶剂小分子的存在, 分子断裂后形成的大分子自由基, 容易被终止, 却难于相互重合, 使链断裂 G 值很大, 而空间立构的变化却不明显。

参 考 文 献

- 1 罗云霞, 关剑秋, 李洪兴等. 高分子学报, 1990(6): 675
- 2 罗云霞, 关剑秋, 杨弘等. 高分子学报, 1992(4): 385
- 3 Goode W E, Owens F H, Fellmann R P, *et al.* *J. Polym. Sci.*, 1960, 14: 317
- 4 Kusy R P. *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1976, 14: 1527
- 5 Thompson E V. *Polym. Letters.*, 1965, 3: 675

THE EFFECT OF MOBILITY OF MOLECULES ON RADIATION-INDUCED CHAIN SCISSION AND RACEMIZATION OF ISO-POLY(METHYL METHACRYLATE)

Luo Yunxia* Yang Hong Yu Bin Ding Mengxian Jiang Bingzheng
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

The radiation-induced chain-scission and racemization of isotactic poly(methyl methacrylate) (*iso*-PMMA) in amorphous and semi-crystalline state as well as in solution have been studied with nuclear magnetic resonance and molar mass deter-

图 5 相同辐照剂量下空间立构随辐照温度的变化
Fig.5 The variation of mm, mr(rm) and rr fractions (p) in *iso*-PMMA, irradiated with the same dose, with temperatures
1—mm, 2—mr(rm), 3—rr

mination. It is shown that the chain-scission is dominant for iso-PMMA in dilute solution while the racemization reaction is not favorable in this case. On the contrary, the racemization is favorable when iso-PMMA was irradiated in its crystalline state while chain-scission is not. Such experimental results could be well explained by the mobility of molecules and "cage effect". The hypothesis, we proposed previously that the chain-scission, racemization and recombination are in competition and the final result depends on the state of molecular motion at which iso-PMMA was irradiated, has been verified once again.

Keywords: Racemization, Chain-scission, Radiation effect, Poly(methyl methacrylate), Molecular mobility