

СВЕТОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

II. ИЗУЧЕНИЕ СВЕТОВОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА С¹⁴

М. И. Фролова, Л. В. Невский, А. В. Рябов

Световое старение полимеров во многих случаях сопровождается выделением газообразных продуктов [1—10]. Изучение состава и механизма реакций образования газообразных продуктов при фотостарении полимерных пластиков относится к числу актуальных вопросов, так как способствует выяснению реакций, протекающих при деструкции и разработке наиболее рационального метода стабилизации полимера.

Ранее было показано, что при фотодеструкции полиметилметакрилата (ПММА) происходит выделение сложной смеси газообразных продуктов [9, 10]. Однако механизм образования этих продуктов и роль процессов газообразования при фотодеструкции ПММА не были установлены.

В настоящей работе делается попытка выяснить механизм образования газообразных продуктов фотолиза при помощи радиоактивного углерода С¹⁴ и связать механизм процесса газовыделения с общим механизмом фотодеструкции ПММА.

Экспериментальная часть |

Образцы ПММА, меченные радиоактивным углеродом С¹⁴ в различных положениях, получили блочной полимеризацией соответствующих мономеров [11] при 45° с последующим нагреванием до 110°, обеспечивающим завершение реакции. Полученные полимеры освобождали от мономера трехкратным высаживанием метанолом из растворов в ацетоне и затем сушили в вакууме.

Порошкообразные образцы полимеров с линейным размером частиц 0,5—1,5 мм загружали в стеклянные лодочки и помещали в кварцевые пробирки объемом ~200 мл. Пробирки при помощи шлифов присоединяли к высоковакуумной установке и подвергали вакуумированию при 30—40° до остаточного давления ~10⁻⁶ мм, после чего пробирки отпаивали от системы вместе с ртутными U-образными манометрами.

Облучение ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 вели в течение 50 час. За время облучения происходило накопление газообразных продуктов, сопровождающееся увеличением давления до 6—7 мм. По окончании облучения пробирку присоединяли к установке для сжигания, изображенной на рисунке, при помощи шлифа 1. При закрытом кране 2 всю установку откачивали при помощи форвакуумного насоса через краны 3, 4, 5. После этого часть газа из пробирки 6 перепускали в емкость 7 при открытом кране 2, а затем передавливали в емкость 8. Операцию повторяли 4—5 раз.

Из газометра через кран 9 в систему подавали заданное количество кислорода. Исследуемый газ, смешанный с кислородом в емкости 8, через кран 10 пропускали над окисью меди при 780—850°. Объем пропускаемого кислорода соответствовал десятикратному объему системы. Исследуемый газ сгорал до двуокиси углерода, которую собирали в ловушке 12, охлаждаемой жидким азотом. Пары воды предварительно вымораживали в ловушке 11, охлаждаемой смесью ацетона с твердой углекислотой. Из ловушки 12 радиоактивную двуокись углерода перегоняли в ловушку 13, где разбавляли нерадиоактивной двуокисью углерода до объема, необходимого для заполнения счетчика внутреннего наполнения 14 [12]. Часть установки, включающая резервуары с неактивной двуокисью углерода для разбавления, краны, манометр и катетометр для отсчета давления, на рисунке не показана. После заполнения счетчика 14 приготовленной смесью газов определяли ее радиоактивность. Так исследовали газообразные продукты, полученные при фотораспаде ПММА в вакууме.

Для определения радиоактивности газов, образовавшихся при облучении ПММА в присутствии кислорода, кварцевые пробирки с порошкообразными образцами полимеров присоединяли к высоковакуумной установке при помощи шлифов и подвергали вакуумированию до остаточного давления $\sim 10^{-6}$ мм. После этого в пробирки с полимерными образцами вводили кислород до тех пор, пока давление не достигало 40 мм. Кислород для заполнения ампул получали разложением перманганата калия. После введения кислорода пробирки с образцами отпаявали от установки и подвергали облучению.

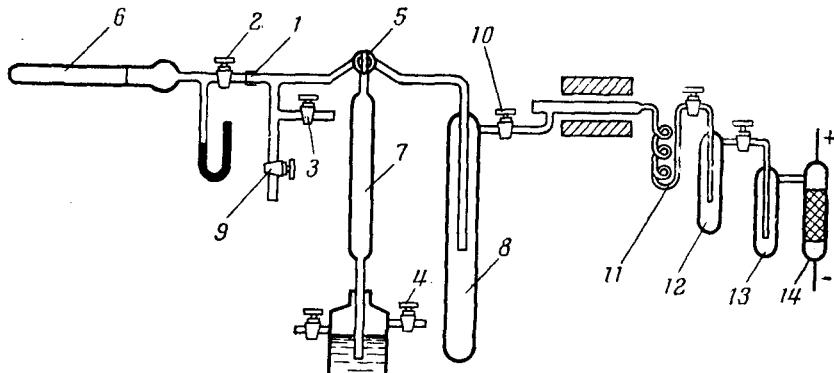


Схема установки для сжигания газообразных продуктов, образующихся при фотодеструкции ПММА (объяснение см. в тексте)

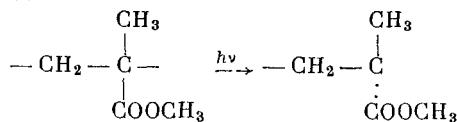
Ряд аналогичных опытов был проведен в присутствии окиси азота. Определение радиоактивности газа, образовавшегося при фотораспаде ПММА, меченного радиоактивным углеродом в различных положениях, в среде кислорода или окиси азота вели по описанной выше методике. После сжигания проб газа, при определении его радиоактивности, углекислоту и окислы азота пропускали через раствор бихромата калия в серной кислоте для превращения окиси азота в двуокись, а затем через ловушку, охлаждаемую смесью ацетона с твердой углекислотой.

Для проверки полноты сгорания углеводородов было проведено сжигание навески *n*-тексана в аналогичных условиях. Проверка показала, что установленные условия сожжения обеспечивают полноту сгорания *n*-тексана.

Экспериментальные данные и их обсуждение

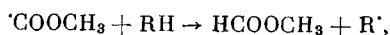
Разрыв связей цепей макромолекул может произойти как в результате первичного акта действия света, так и в результате вторичных реакций. Энергия излучения лампы ПРК-2 достигает величины порядка 120 ккал/моль, что вполне достаточно для прямого разрыва химических связей.

Можно было ожидать, что при действии УФ-излучения на ПММА наиболее уязвимыми звенями окажутся эфирные группы, отщепление которых от полимерной цепи должно приводить к образованию низко- и высокомолекулярных радикалов:



Низкомолекулярные радикалы такого типа имеют малую продолжительность жизни и могут дезактивироваться различным образом, в том числе реакцией с окружающими молекулами. Такое предположение подтверждается результатами масс-спектрального анализа газообразных продуктов, полученных при фотораспаде ПММА в вакууме.

Спектр масс газообразных продуктов фотораспада ПММА в вакууме имеет пики, характерные для метилформиата [13]. Наличие этих пиков указывает на присутствие в газовой фазе метилформиата, образование которого можно представить схемой:



где R' — макрорадикал.

При действии УФ-излучения на метилформиат происходит его деструкция, сопровождающаяся образованием сложной смеси газообразных продуктов [14, 15].

Применяя ПММА, меченный радиоактивным углеродом в различных положениях, мы показали, что разрушение ПММА в вакууме под действием УФ-света протекает в основном с отщеплением боковых эфирных групп, о чем свидетельствуют данные об активности, представленные в таблице.

Активности исходных полимеров и газообразных продуктов фотораспада ПММА, меченного в различных положениях¹

Полимер	Начальная активность полимера, имп/сек·моль CO ₂	Активность газовой фазы после облучения имп/сек·моль CO ₂		
		в вакууме	в присутствии	
			кислорода	окиси азота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ПММА-1}, -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}^{14}\text{OOCCH}_3 \end{array}$	300	830	518	305
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ПММА-2}, -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}^{14}\text{H}_3 \end{array}$	238	470	235	128
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ПММА-3}, -\text{CH}_2-\text{C}^{14}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	195	12	78	32
$\begin{array}{c} \text{C}^{14}\text{H}_3 \\ \\ \text{ПММА-4}, -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	312	16	175	34

¹ Даны средние значения из 4—5 определений.

Из табличных данных следует, что при облучении ПММА-1 в вакууме значительная активность переходит в газовую фазу; то же можно сказать и о ПММА-2, в то время как при облучении ПММА-3 и ПММА-4 активности газовой фазы очень малы.

Активности газообразных продуктов, образовавшихся при фотодеструкции ПММА-3 и ПММА-4, имели меньшие значения в тех случаях, когда полимеры предварительно подвергали трехкратному переосаждению из бензола петролейным эфиром. Можно допустить, что незначительные активности газовой фазы, образовавшейся при фотодеструкции ПММА-3 и ПММА-4, обусловлены наличием примесей.

Малые активности газовой фазы, образовавшейся при облучении ПММА-3 и ПММА-4, свидетельствуют также о том, что реакция отщепления мономерных молекул MMA при фотодеструкции не имеет места. Различие в активностях газообразных продуктов, которые выделились при облучении ПММА-1 и ПММА-2, мы объясняем тем, что последующий распад метилформиата приводит к образованию двуокиси углерода, остающейся в газовой фазе, и других продуктов, которые могут взаимодействовать с полимерными цепями и таким образом выбывать из газовой фазы.

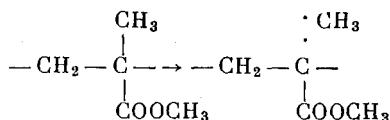
Фотодеструкция ПММА в присутствии кислорода значительно усложняется. В газообразной фазе при этом обнаруживается четвертичный атом углерода и углерод из α -метильной группы.

В четвертой графе таблицы мы приводим значения активностей газообразных продуктов лишь как указание на наличие окислительных процессов в полимерных цепях.

Рассмотрение вышеизложенных результатов исследования позволяет сделать вывод, что основной процесс фотодеструкции ПММА сопровождается отщеплением эфирных групп от макромолекулярных цепей.

К сожалению, полученные данные не позволяют сделать заключение о взаимосвязи между реакциями, вызывающими разрыв макромолекулярных цепей, и реакциями, сопровождающимися отщеплением эфирных групп. Мы полагаем, что процессы разрыва связей в макромолекулярной цепи можно отнести к вторичным реакциям. Процессы разрыва связей цепи полимера могут быть первичными лишь при условии допущения одновременного акта разрыва нескольких связей С—С у четвертичного углеродного атома, подобно тому как это наблюдалось при расщеплении углеводородов, содержащих четвертичный атом углерода, под действием электронов [16].

Уже отмечалось, что незначительная активность газообразных продуктов, образующихся при фотодеструкции ПММА-3 и ПММА-4 в вакууме, вероятно, обусловлена разрушением примесей, содержавшихся в полимере. Однако возможно протекание и других процессов, не приводящих к переходу активности в газовую фазу. Например, отщепление метильной группы при фотодеструкции ПММА-4 в вакууме



может не привести к увеличению активности газовой фазы в результате реакции метильного радикала с полимерной цепью или с полимерным радикалом. С целью проверки этого предположения была проведена деструкция ПММА-4 в присутствии окиси азота, выполнившей роль акцептора радикалов. Действительно, наблюдалось небольшое увеличение активности газообразных продуктов, если фотодеструкция полимера протекала в присутствии окиси азота.

Авторы выражают благодарность В. А. Каргину за советы и обсуждение при выполнении работы и М. В. Тихомирову за получение массспектра газообразных продуктов.

Выводы

1. Установлено, что основной реакцией, приводящей к образованию газообразных продуктов при фотодеструкции ПММА, является отщепление боковых эфирных групп от макромолекулярных цепей.

2. Показано наличие метилформиата в газообразных продуктах, образующихся при фотодеструкции ПММА в вакууме.

Поступила в редакцию
28 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Ж. физ. химии, 25, 863, 1951.
2. B. G. Achammer, T. W. Reinhart, G. M. Kline, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 391, 1951.
3. L. Bateman, J. Polymer Sci., 2, 1, 1947.
4. J. H. Flinn, W. K. Wilson, W. L. Morgow, J. Res. Nat. Bur. Stand., 60, 229, 1958.
5. R. A. Stilling, R. J. Van Nostrand, J. Amer. Chem. Soc., 66, 754, 1944.
6. L. H. Wartman, Industr. and Engng. Chem., 47, 1013, 1955.

7. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., 35, 3, 1959.
8. J. L. Lundberg, L. S. Nelson, Natur, 179, 367, 1957.
9. M. И. Фролова, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., 1, 1453, 1959.
10. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1959, № 1, 161.
11. Л. В. Невский, М. И. Фролова, А. В. Рябов, Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1960, № 1, 119.
12. Р. В. Аменицкая, И. А. Коршунов, Б. В. Айвазов, Сб. работ по применению меченых атомов в аналитической химии, Москва, 1955.
13. A. P. Gifford, S. M. Rock, D. J. Somaford, Anal. Chem., 21, 1026, 1949.
14. D. H. Volman, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1820, 1942.
15. J. K. Royal, G. K. Rolleffson, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1521, 1941.
16. M. Magat, R. Viallard, J. Chim. Phys., 48, 385, 1951.

**THE AGING OF POLYMETHYLMETHACRYLATE ON EXPOSURE TO LIGHT. II.
RADIOACTIVE C¹⁴ CARBON STUDY OF THE PHOTODEGRADATION PROCESS**

M. I. Frolova, L. V. Nevskii, A. V. Ryabov

S u m m a r y

The photodegradation of polymethylmethacrylate in vacuum proceeds with the formation of gaseous products of which one is methyl formate. It has been shown with the aid of radioactive C¹⁴ that the formation of gaseous products in the photodegradation of polymethylmethacrylate takes place largely as the result of elimination of ester side chains.