

УДК 541.64:546.13

**О РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПРИ УЧАСТИИ АТОМАРНОГО ХЛОРА**

*Михеев Ю. А., Поправко Т. С., Ясина Л. Л.,
Топтыгин Д. Я.*

Методами ИК- и масс-спектрометрии изучено фотопревращение ПММА, содержащего хлорное железо. Предложен механизм разрушения эфирных групп и деструкции ПММА, учитывающий фотораспад промежуточных срединных макрорадикалов.

Хорошо известно, что деструкция макромолекул ПММА под действием УФ-света сопровождается разрушением эфирных групп полимера. Недавно было установлено, что зарождение в ПММА активных атомов хлора фотовосстановлением хлорного железа приводит к деструкции макромолекул [1, 2]. В связи с этим закономерен вопрос о том, происходит ли разрушение эфирных групп только в первичном фотохимическом акте, как это считают в настоящее время [3], или оно может протекать также и во вторичных радикальных реакциях. Изучение превращений функциональных групп полимера под действием специально генерируемых активных радикалов должно способствовать более полному пониманию процесса разрушения ПММА.

Экспериментальная часть

Исследование проводили с помощью ИК- и масс-спектрометрии. Образцы для изучения ИК-спектров готовили медленным вытягиванием соляных окошек (NaCl) из раствора ПММА (марка ЛСО-Н, $M_v=150\,000$) с FeCl_3 в метиленхлориде. Толщина полимерного слоя с одной стороны окошка составляла 1,5–3 $\mu\text{м}$. Полученные образцы с концентрацией 0,30 вес.% FeCl_3 выдерживали в течение двух суток в вакууме для удаления остатков растворителя. Аналогичным образом готовили и образцы из чистого ПММА. Облучение проводили при комнатной температуре параллельным пучком света лампы ДРШ-500 с интенсивностью $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20.

Для исследования состава летучих продуктов, образующихся в изучаемой системе, пленочный образец ПММА с 0,30 вес.% FeCl_3 (толщина 15–17 $\mu\text{м}$) облучали светом лампы ДРШ-1000 в кварцевом сосуде, соединенном с ионным источником масс-спектрометра МХ-1303. Предварительно образец выдерживали при 90° в высоком вакууме ($2 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$) до установления постоянного фона. В данных условиях высота массового пика пропорциональна скорости выделения летучего продукта.

Обсуждение результатов

Действие УФ-света ($\lambda > 260 \text{ нм}$), не поглощаемого исходным ПММА, на образцы, содержащие FeCl_3 , приводит к изменению их ИК-спектров поглощения, указывающему на разрушение эфирных, метильных и метиленовых групп. На рис. 1 приведены кинетические кривые падения оптической плотности, рассчитанной по интенсивности поглощения $-\text{CH}_2-$ (1485 см^{-1}), $-\text{CH}_3$ (1452 см^{-1}), а также эфирных групп (полосы

Таблица 1

Масс-спектры продуктов фотолиза ПММА с 0,3% FeCl₃

<i>m/e</i>	Фильтр BC-8, $\lambda > 360 \text{ нм}$			Фильтр BC-3, $\lambda > 260 \text{ нм}$		
	20°	35°	90°	20°	50°	78°
100	1,3	—	18,1	0,97	2,5	48,0
84	—	—	12,7	—	—	22,6
82	—	—	18,5	—	—	34,6
69	—	—	22,0	1,5	3,4	71,0
52	—	—	21,0	5,3	9,2	5,2
50	9,5	10,2	68,0	17,6	23,0	20,5
44	81,0	63,5	19,0	84,0	57,5	36,3
41	0,5	0,42	28,10	1,1	5,7	88,0
39	—	0,85	9,5	—	1,9	33,5
38	30,2	32,5	33,5	35,0	32,5	34,0
36	100	100	100	100	100	100
35	14,2	14,8	14,4	14,6	13,9	16,0
32	1,3	3,0	12,2	7,0	6,3	6,2
31	2,85	5,65	17,5	8,7	18,5	23,0
29	8,1	6,3	10,6	7,5	12,0	17,2
28	25,6	13,0	19,0	10,0	5,0	—
18	13,4	11,5	21,2	—	10,6	7,6
16	3,6	2,1	—	3,0	2,5	0,9
15	3,2	5,1	28,5	7,4	12,6	21,2

1275, 1245, 1195 и 1152 см^{-1} , связанные с существованием межмолекулярных ассоциатов [3]). Эти данные показывают не только наличие отрыва атомов водорода от макромолекул (расходование $-\text{CH}_2$ -групп), но и разрушение эфирных групп под действием атомарного хлора.

Результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов, образующихся непосредственно в ходе облучения (табл. 1), также свидетельствуют о разрушении эфирных групп ПММА даже в условиях, когда

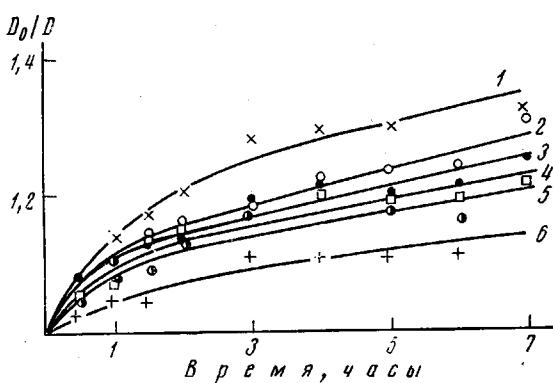


Рис. 1. Кривые расходования функциональных групп ПММА с FeCl_3 под действием света с $\lambda > 260 \text{ нм}$: 1485 (1), 1195 (2), 1152 (3), 1275 (4), 1245 (5) и 1452 см^{-1} (6); $I = 0,95 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$

сам полимер практически не поглощает свет ($\lambda > 260 \text{ нм}$). Видно, что при облучении фильтрованным светом наряду с выделением хлористого водорода (масс-спектр HCl 36/100, 38/32, 35/17, 37/5 — в числителе дается массовое число, в знаменателе — относительная интенсивность соответствующего пика *) образуются продукты превращения эфирной группы: CO_2 (44/100, 16/9), CO (28/100), CH_3Cl (50/100, 15/72, 52/31), метанол (31/100, 32/67, 29/65, 28/6).

* Масс-спектры индивидуальных веществ приведены по данным [4].

Из таблицы видно, что соотношение выхода продуктов несколько меняется с изменением температуры образца и спектрального состава света. В частности, повышение температуры приводит к уменьшению относительного выхода CO_2 и определенному возрастанию выхода метанола и метилхлорида. Наиболее резкую зависимость от температуры обнаруживает скорость выделения MMA (41/100, 100/30, 69/62, 39/46, 29/12, 15/17), который при 20° практически не выделяется.

Некоторое возрастание скорости выхода метанола и метилхлорида наблюдается и с изменением спектрального состава света при переходе от света с $\lambda > 360 \text{ нм}$ к свету с $\lambda > 260 \text{ нм}$ (табл. 1).

Данные ИК-измерений также указывают на зависимость скорости разрушения эфирных групп от спектрального состава света. Переход от света с $\lambda > 260 \text{ нм}$ (рис. 1) к нефильтрованному свету лампы ДРШ (рис. 2) (т. е., при наличии света с $\lambda < 260 \text{ нм}$) значительно ускоряет этот процесс, причем несущественное возрастание интегральной интенсивности света I ($0,95 \cdot 10^{16} - 1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$) приводит к возрастанию скорости разрушения эфирных групп в 5–10 раз (по начальным участкам кинетических кривых). Следует отметить, что соотношение скоростей расходования эфирных и $-\text{CH}_2$ -групп также зависит от спектрального состава света. Видно, что переход к нефильтрованному свету приводит к более резкому возрастанию скорости разрушения эфирных групп относительно $-\text{CH}_2$ -групп. Из рис. 2 видно, что добавка FeCl_3 значительно увеличивает скорость разрушения функциональных групп. Аналогичные данные получены и в результате масс-спектрометрических измерений.

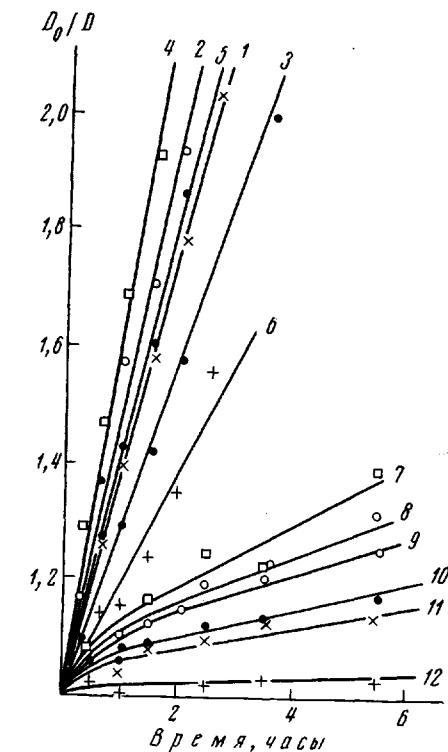


Рис. 2. Кривые разрушения функциональных групп ПММА при облучении нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 в присутствии FeCl_3 (1–6) и без него (7–12) при $I_0 = 1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

1, 11 — 1485; 2, 8 — 1195; 3, 10 — 1152;
4, 7 — 1275; 5, 9 — 1245; 6, 12 — 1452 см^{-1}

Для примера в табл. 2 приведены интенсивности характерных пиков для основных продуктов фотолиза ПММА при наличии и в отсутствие FeCl_3 . Отметим, что при облучении нефильтрованным светом этих систем одним из главных продуктов разрушения эфирной группы является метилформиат (МФ) (31/100, 29/63, 32/34, 60/28), в то время как при действии света с $\lambda > 260 \text{ нм}$ метилформиат практически не обнаруживается. Данные табл. 2 свидетельствуют о значительном ускорении деструктивных процессов в присутствии инициатора.

Разрушение эфирных групп полимера под действием света в системе ПММА — FeCl_3 указывает на протекание фотохимических реакций промежуточно возникающих свободных радикалов ПММА. Это заключение следует из того, что в отсутствие света, в обычных термических реакциях ПММА с атомарным хлором, приводящих к образованию HCl и MMA, не происходит разрушения эфирной группы даже при 210° [5].

На протекание вторичных фотопроцессов промежуточных радикалов, приводящих к разрушению эфирной группы, указывает также зависи-

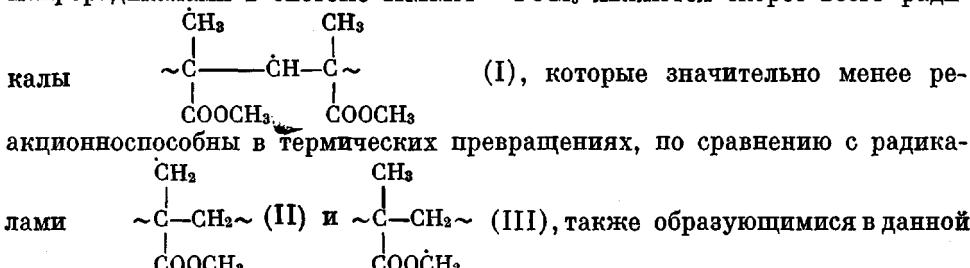
Таблица 2

Интенсивность пиков основных продуктов фотолиза ПММА в присутствии (+) и в отсутствие (—) FeCl_3 при облучении нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000

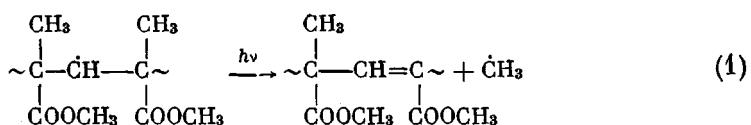
m/e	Температура, °C								Продукт фотолиза	
	20		50		78		90,5			
	—	+	—	+	—	+	—	+		
44	17	12	33,0	32	47	40	52	46	CO_2	
41	0	1	2	4	31	82	180	630	ММА	
100	0	0	1	3	17	47	110	390	ММА	
31	9	19	50	110	100	200	200	400	МФ	
60	6	11	35	54	65	100	100	180	МФ	

мость как скорости расходования этих групп, так и соотношения выходов летучих продуктов от длины света.

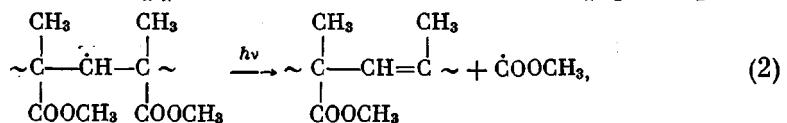
Исходя из данных [1, 6], можно предположить, что фотоактивными макрорадикалами в системе ПММА — FeCl_3 являются скорее всего ради-



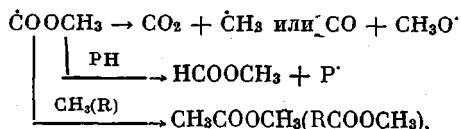
системе. Термическая устойчивость радикалов I приводит к тому, что они сохраняются относительно долго при $T \leq 0^\circ$ даже в присутствии значительного количества мономера (ММА), легко акцептирующего свободные радикалы [7]. Высокая фотохимическая активность радикалов I обнаружена недавно с помощью метода ЭПР при 77°K . Было убедительно показано, что их фотораспад приводит к образованию метильных радикалов [6]. Однако, в качестве единственного возможного рассматривался следующий путь:



Вместе с тем, результаты, полученные в настоящей работе, заставляют предположить наличие эффективного отщепления сложноэфирной группы



которая затем может претерпеть реакции распада, радикального замещения и рекомбинации



где РН — молекула полимера. Интересно отметить, что возникающие при этом метильные радикалы менее активны в реакции отрыва атомов водо-

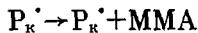
рода от ПММА, по сравнению с отрывом хлора от FeCl_3 . В самом деле, интенсивность пика с массовым числом 16, соответствующего метану, существенно ниже интенсивности пиков CH_3Cl (табл. 1).

С помощью фотохимических реакций радикалов I можно объяснить значительное увеличение в системе ПММА с FeCl_3 скорости разрушения эфирных групп при замене фильтрованного света на полный свет лампы ДРШ (рис. 1, 2). По всей вероятности радикалы I обладают наибольшей эффективностью поглощения света в области спектра с $\lambda < 260 \text{ нм}$.

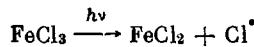
Преобладание МФ в летучих продуктах при переходе от света с $\lambda > 260 \text{ нм}$ к полному свету (табл. 1, 2) можно связать с тем, что при поглощении радикалами I фотонов коротковолновой области группа COOCH_3 несет большую кинетическую энергию, чем при поглощении фотонов с меньшей энергией. Последнее могло бы способствовать тому, что отрыв атома Н от ПММА произойдет еще до распада радикала COOCH_3^{\cdot} . Такое объяснение является гипотетическим. Влияние избытка кинетической энергии на протекание радикального замещения известно, в частности, для метильных радикалов, образующихся при фотолизе твердых растворов CH_3I и азометана [8]. «Термические» радикалы CH_3^{\cdot} не способны к отрыву атомов Н от углеводородных молекул при 77°K в отличие от «горячих». С увеличением энергии поглощенных фотонов возрастает доля «горячих» CH_3^{\cdot} -радикалов, способных образовать метан.

Согласно уравнению (2), интенсификация отщепления эфирных групп должна эквивалентно увеличить скорость образования ненасыщенных групп в макромолекулах, так что накопление двойных связей может превысить их расходование в реакциях со свободными радикалами. Действительно, облучение ПММА с FeCl_3 полным светом приводит к возрастанию концентрации двойных связей (в ИК-спектрах появляется полоса поглощения 1660 см^{-1}), чего не было обнаружено в случае света с $\lambda > 260 \text{ нм}$. Принадлежность накапливающихся ненасыщенных групп макромолекулам подтверждается тем, что масс-спектрометрические измерения не показывают выделения MMA при комнатной температуре.

Выделение мономера при комнатной температуре не наблюдалось и при изучении радиолиза очищенного ПММА [9], а также фотолиза ПММА, меченного C^{14} [10]. Скорость деполимеризации в системе ПММА — FeCl_3 , однако, резко возрастает при повышении температуры (это видно, например, по возрастанию интенсивности пика с $m/e = 41$, табл. 1). Можно предположить, что распад радикалов I с разрывом макроцепи в конечном итоге приводит к образованию концевых радикалов (P_k^{\cdot}), участвующих в деполимеризации [1, 2, 10]. Резкую температурную зависимость скорости выделения MMA можно объяснить относительно высокой энергией активации распада концевых радикалов

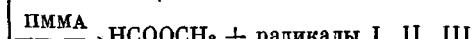
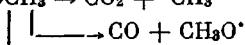
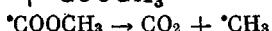
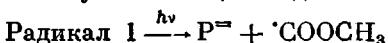


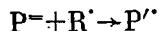
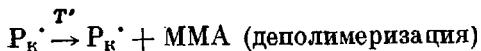
Резюмируя обсуждение полученных результатов, можно написать следующую схему реакций, протекающих в системе ПММА — FeCl_3 под действием света:



Радикалы II, III \rightleftharpoons промежуточные продукты \rightarrow радикал I

Радикал I \rightleftharpoons промежуточные продукты $\rightarrow P_k^{\cdot} + P^{\equiv}$, где P^{\equiv} — макромолекула с концевой двойной связью.



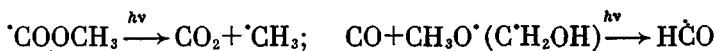


Радикал I, $R_k \cdot + R \cdot \rightarrow$ стабильные продукты, где $R \cdot = \cdot\text{CH}_3; \cdot\text{CH}_3\text{O} \cdot$, $(\cdot\text{CH}_2\text{OH}); \text{Cl} \cdot$.

Рекомбинацией макрорадикалов с легкими радикалами $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ (последняя стадия в схеме) можно объяснить тот факт, что скорость расходования метильных групп, согласно ИК-измерениям, меньше скорости расходования остальных функциональных групп ПММА (рис. 1, 2, поглощение в области 1452 см^{-1}). Недавно установлено, что в такой реакции рекомбинации участвует $\sim 30\%$ легких радикалов [11]. Уменьшению скорости расходования метильных радикалов может также способствовать их реакция «прилипания» к образующимся ненасыщенным группам.

Следует отметить, что результаты низкотемпературных опытов (77° K) также согласуются с предположением о протекании реакции (2). Например, образование радикалов $\text{CD}_3 \cdot$ при фотолизе предварительно радиолизованного ПММА с дейтерированными эфирными группами [12] можно рассматривать в качестве подтверждения этого, так как согласно [6], радиолизованные при 77° K образцы содержат среди суммы радикалов и радикалы I.

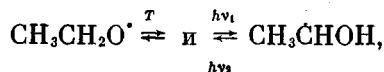
На основании рассмотренного материала следует отметить, что результаты работ [6, 12, 13] необходимо, по-видимому, обсуждать с учетом реакции (2), тем более, что образование ряда наблюдавшихся методом ЭПР радикалов можно легко объяснить реакциями фотопревращения эфирного фрагмента



Следует подчеркнуть, что радикалы $\cdot\text{COOCH}_3$ должны характеризоваться в спектре ЭПР синглетной линией и чувствительностью к свету. Действительно, наличие такой линии ЭПР поглощения радикалов, чувствительных к свету, отмечается в работах [6, 12, 13].

Небольшое количество неидентифицированных радикалов с триплетной ССП [6] может представлять собой остатки радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, которые, как известно, весьма эффективно распадаются под действием света в области $290\text{--}390 \text{ nm}$ с образованием формильных (HCO) радикалов [8, 14].

Относительно образования радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ при фоторазрушении радикалов I можно предполагать, что они образуются либо непосредственно при фотолизе фрагмента $\cdot\text{COOCH}_3$, либо изомеризацией радикалов $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ аналогично этоксильным радикалам. Изомеризация последних протекает как по термическому, так и фотохимическому пути



причем $\hbar\nu_1 < \hbar\nu_2$ [7].

Можно сопоставить вклад реакций (1) и (2) в фоторазрушение радикалов I. В работах [12, 13] показано, что при фотолизе образцов ПММА, содержащих согласно [6] радикалы I, радикальные продукты образуются главным образом за счет разрушения эфирной группы. Если допустить, что радикалы I образуются также при прямом фотолизе ПММА, то отсутствие отрыва α -метильных групп и разрушение только эфирных групп в опытах с меченным C^{14} ПММА [10] можно также рассматривать в качестве свидетельства доминирующей роли реакции (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Михеев, Г. Б. Парицкий, В. Ф. Шубняков, Д. Я. Топтыгин, *Химия высоких энергий*, 5, 77, 1971.
2. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, Г. И. Корниенко, И. А. Красоткина, Н. И. Зайдева, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 198, 872, 1971.
3. Я. М. Вус, Н. Д. Щерба, А. Н. Тынный, *Физико-химическая механика материалов*, 6, 114, 1970.
4. A. Seghi, R. Massot, *Compilation of mass spectral data*, London — Paris, 1966.
5. T. C. McNeill, D. Neill, *Europ. Polymer J.*, 6, 569, 1970.
6. Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1972, 2207.
7. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 165, 103, 1965.
8. Б. Н. Шелимов, Диссертация, 1964.
9. A. Todd, *J. Polymer Sci.*, 42, 223, 1960.
10. М. И. Фролова, Л. В. Невский, А. В. Рябов, *Высокомолек. соед.*, 3, 877, 1961.
11. C. David, D. Fuld, G. Geuskens, *Makromolek. Chem.*, 139, 269, 1970.
12. В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, *Химия высоких энергий*, 2, 128, 1968.
13. В. Г. Виноградов, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, *Химия высоких энергий*, 2, 136, 1968.
14. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 4, 539, 1963.