

УДК 541.64 : 543.51

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

***Л. Л. Ясина, В. С. Пудов***

Проблема светостарения полиметилметакрилата (ПММА) привлекает широкое внимание исследователей [1]. Несмотря на значительный прогресс в понимании механизма фотолитических превращений ПММА, вопрос о составе газообразных продуктов фотолиза, кинетике и механизме их выделения во время облучения остается открытым. Авторы, изучавшие газовыделение при фотодеструкции ПММА [2–4], проводили анализ газообразных продуктов после длительного облучения и последующего прогревания образцов в течение нескольких часов. При этом побочные реакции могут исказить истинную картину газовыделения в процессе облучения полимера. Продукты, получающиеся при длительном фотолизе ПММА в вакууме, были идентифицированы Фоксом [3]. Основными продуктами являются метилформиат (МФА), метанол, метилметакрилат (ММА), для которых определен квантовый выход, а также CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>. Все исследования [2–4] были проведены при постоянной температуре и, следовательно, не могли дать никаких сведений об энергетике процесса.

В настоящей работе сделана попытка применить масс-спектрометрический метод для изучения закономерностей газовыделения непосредственно в ходе фотолиза ПММА при разных условиях облучения. Этот метод благодаря высокой чувствительности к потоку вещества ( $< 10^{-11}$  моль/сек) и сравнительно малой инерционности позволяет регистрировать весьма низкие концентрации газообразных продуктов, по изменению скорости выделения которых можно судить о скоростях накопления и расходования даже короткоживущих радикалов-предшественников [5].

В работе использовали ПММА марки ЛСО-Н с молекулярным весом 140 000, дважды переосажденный из раствора в метиленхлориде. Пленки готовили методом нанесения на стекло этого раствора и последующего испарения растворителя. Полученную таким способом пленку помещали в цилиндрический кварцевый сосуд и прижимали к его стеклам гибкой металлической рамкой. Сосуд через высоковакуумный вентиль соединяли непосредственно с трубкой напуска ионного источника масс-спектрометра МХ-1303. Для термостатирования образца ПММА на сосуд с пленкой надевали кварцевую рубашку, заполненную дистиллированной водой, подаваемой ультратермостатом ( $\pm 0,2^\circ$ ). Перед облучением пленку ПММА прогревали при 90° в течение 20 час. в условиях непрерывного откачивания до остаточного давления  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  мм. Прогревание прекращали, когда высота основного массового пика мономера  $m/e = 41$  в фоне не изменялась в течение нескольких часов. Облучение проводили фильтрованным и полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 при 20–96° (на пути светового луча был помещен тепловой фильтр — раствор CuSO<sub>4</sub>).

При облучении пленки ПММА (толщина 13–15 мкм) фильтрованным светом (фильтры БС-8,  $\lambda > 340$  нм и БС-3,  $\lambda > 260$  нм) наблюдаемый масс-спектр продуктов фотолиза довольно прост: основными массовыми пиками являются пики  $m/e = 44$  и 28, принадлежащие CO<sub>2</sub> и CO соответ-

ветственно, причем  $\text{CO}_2$  преобладает (абсолютные концентрации продуктов весьма малы). При повышении температуры облучения до  $90^\circ$  состав газовых продуктов несколько меняется: появляются мало интенсивные пики, характерные для спектра мономера — MMA, но основным продуктом по-прежнему остается  $\text{CO}_2$ . Масс-спектры продуктов фотолиза ПММА при  $90^\circ$  приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Масс-спектры продуктов фотолиза ПММА при  $90^\circ$ \*

$m/e$	Относительная интенсивность пиков		Спектр мономера [6]	$m/e$	Относительная интенсивность пиков		Спектр мономера [6]
	БС-8, $\lambda > 340 \text{ нм}$	БС-3, $\lambda > 260 \text{ нм}$			БС-8, $\lambda > 340 \text{ нм}$	БС-3, $\lambda > 260 \text{ нм}$	
100	130	100	313	29	134	200	—
69	193	122	678	28 **	(0—1000)	(0—1000)	—
44	1000	1000	—	18	370	272	—
41	166	160	1000	17	30	16	—
40	36	—	97	16	40	—	—
89	63	20	375	15	30	30	137

\* Масс-спектры регистрировали после 10—15 мин. облучения.

\*\* Относительные интенсивности пиков с  $m/e = 28$  определить точно не удалось ввиду большой величины фонового пика.

Таблица 2  
Масс-спектры продуктов фотолиза ПММА, образующихся при облучении полным светом лампы ДРШ-1000

$m/e$	Относительная интенсивность пиков				Спектры [6]		
	20°	50°	78°	90°	метилформиата	метана	метанола
100	—	19	173	550	—	—	—
69	—	35	255	762	—	—	—
60	351	688	673	525	279	—	—
44	1000	657	474	270	15	—	—
41	26	37	311	930	—	—	—
40	77	20	41	96	—	—	—
59	6	23	141	410	—	—	—
52	—	529	453	275	340	—	667
31	565	1000	1000	1000	1000	—	1000
29	369	627	620	582	631	—	647
28	—	672	390	306	71	—	64
18	—	—	30	20	23	—	19
17	—	15	13	6	—	12	—
16	30	74	50	34	—	1000	—
15	—	152	172	216	—	754	—
14	16	45	40	31	—	75	—

Из табл. 1 видно, что соотношения интенсивностей пиков в масс-спектрах продуктов при облучении светом с  $\lambda > 340 \text{ нм}$  и  $\lambda > 260 \text{ нм}$  отличаются лишь незначительно, т. е. существенной разницы в действии света указанных длин волн не наблюдается, что свидетельствует, по-видимому, о едином механизме фотолиза в обоих случаях: под действием света происходит разрушение эфирных групп с выбросом  $\text{CO}_2$  и частично  $\text{CO}$ , мономер, вероятно, образуется в результате вторичных тепловых реакций. Было показано методом ИК-спектроскопии [1], что разрушение эфирных групп происходит под действием света, поглощаемого полимером, а полимер практически не поглощает в области  $\lambda > 260 \text{ нм}$ . Нам удалось обнаружить разрушение эфирных групп уже при действии весь-

ма слабо поглощаемого длинноволнового света благодаря высокой чувствительности метода.

Иная картина наблюдается при облучении ПММА полным светом лампы ДРШ-1000. Масс-спектры образующихся в этом случае продуктов приведены в табл. 2.

Из сравнения спектров продуктов фотолиза и литературных спектров индивидуальных веществ следует, что при облучении полным светом лампы ДРШ-1000 в основном происходит отщепление боковых эфирных групп ПММА, дающих МФА. Обнаружены также следы метана и метанола.

Заметные количества мономера образуются уже при  $50^\circ$ , и относительная доля MMA в продуктах фотолиза возрастает с повышением температуры. Несмотря на то, что абсолютный выход  $\text{CO}_2$  не изменяется, вклад его в общую сумму продуктов уменьшается.

На основании изложенного выше можно сделать следующий вывод: в ПММА происходит отщепление боковых эфирных групп под действием света с  $\lambda < 260 \text{ нм}$ , свет с большей длиной волны эти группы в основном разрушает, выделяя  $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}$ .

При облучении светом с  $\lambda > 260 \text{ нм}$  разрывов полимерной цепи практически не происходит [1]. Это подтверждается тем, что вплоть до  $90^\circ$  мономер регистрируется почти на предельной чувствительности прибора. Происходит лишь частичное разрушение эфирных групп с выбросом  $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}$ , как сказано выше. При облучении полным светом, т. е. при наличии света с  $\lambda < 260 \text{ нм}$ , количество выделившегося мономера возрастает в 35–40 раз, что свидетельствует о разрыве полимерной цепи.

Поскольку закономерности образования газовых продуктов являются следствием превращений полимерных молекул, представляет интерес более подробно установить основные кинетические особенности их выделения при облучении: количественную зависимость от температуры, зависимость от интенсивности падающего света.

В этой части работы методика эксперимента заключалась в следующем: прибор настраивали на отдельный массовый пик, являющийся доминирующим в масс-спектре данного продукта фотолиза, затем открывали заслонку, преграждающую путь световому лучу, и масс-спектрометр регистрировал выделение продукта в виде дифференциальной кривой. Через некоторое время облучения скорость выделения продукта достигала некоторого стационарного значения  $w_c$ , свет выключали и наблюдалось уменьшение высоты сигнала (в пределе) до уровня фона. Типичные кривые для различных продуктов приведены на рис. 1.

Высота сигнала, получаемого на ленте самописца ЭПП-09, пропорциональна скорости газовыделения  $h_x = C \cdot w_x$ , где  $h_x$  – высота данного массового пика;  $C$  – коэффициент пропорциональности;  $w_x$  – скорость выделения данного продукта  $x$ .

Оказалось, что выделение мономера – MMA (основной массовый пик  $m/e = 41$ ) (рис. 1, а) начинается не одновременно с включением света, а через некоторый промежуток времени (примерно несколько секунд), так что кривая накопления MMA при облучении имеет S-образный вид (стационарная скорость, т. е. горизонтальный участок кривой накопления, устанавливается довольно медленно, через 6–10 мин.). Следовательно, можно предположить наличие последовательных стадий реакций, приводящих к образованию мономера. После выключения света высота пика  $m/e = 41$  медленно уменьшается (высота пика убывает вдвое ~ за 1–2 мин. при  $60–90^\circ$ , в дальнейшем сигнал достигает уровня фона больше, чем за 25 мин.). Кривая уменьшения сигнала после выключения света представляет собой сумму экспонент, показатели которых не обнаруживаются температурной зависимости. Причины этого явления не выяснены.

Кинетика выделения МФА (основной массовый пик  $m/e = 31$ ) (рис. 1, б) имеет много общего с кинетикой выделения MMA (т. е. медленное накопление при облучении и медленное уменьшение скорости выделе-

ния после выключения света), но S-образного характера кривой накопления МФА не наблюдается.

Выделение  $\text{CO}_2$  (основной массовый пик  $m/e = 44$ ) начинается в момент включения света (рис. 1,  $c$ ), т. е. «периода индукции» нет, и стационарная скорость устанавливается быстрее, нежели для MMA, высота сигнала достигает уровня фона после выключения света за 2–3 мин.

Стационарные скорости выделения продуктов различно реагируют на изменение температуры опыта:  $w_{c41}$  MMA резко возрастает при повышении температуры. Эффективная энергия активации, полученная из углового наклона прямой, построенной в аррениусовских координатах ( $\lg h_c - 1/T$ )

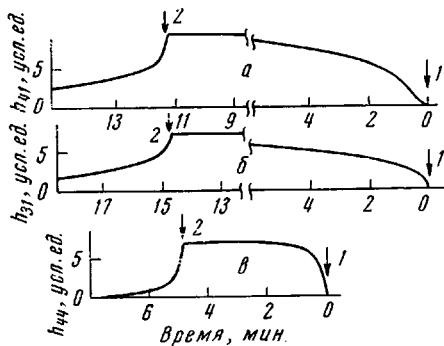


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика выделения MMA (а), МФА (б) и  $\text{CO}_2$  (в) при фотолизе ПММА в момент включения (1) и выключения света (2)

Рис. 2. Зависимость стационарной скорости выделения MMA (1), МФА (2) и  $\text{CO}_2$  (3) от температуры

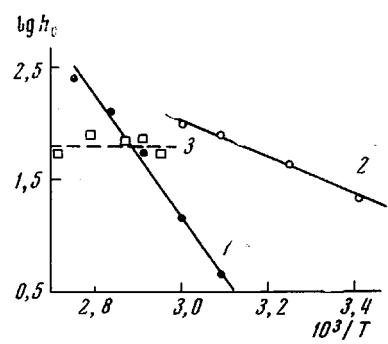
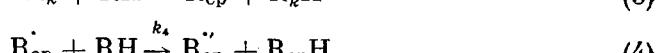
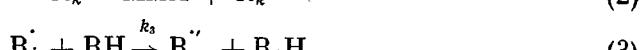
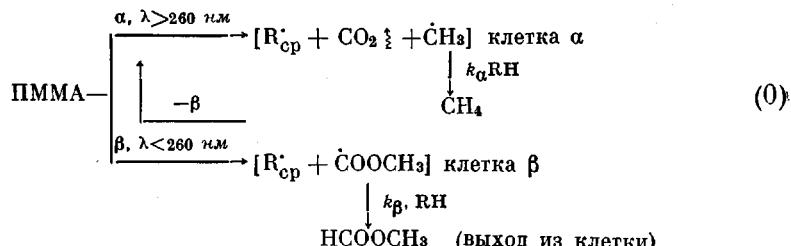


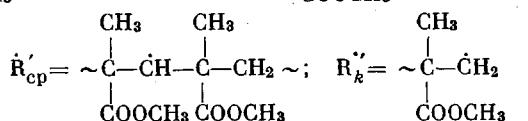
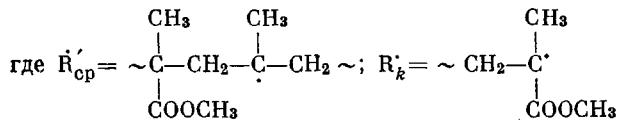
Рис. 2

(рис. 2, кривая 1), оказывается равной  $24 \pm 1$  ккал/моль,  $w_{c41}$  МФА увеличивается при повышении температуры с эффективной энергией активации  $7 \pm 1$  ккал/моль (рис. 2, кривая 2),  $w_{c44}$   $\text{CO}_2$  практически не зависит от температуры (рис. 2, кривая 3).

Исследование зависимости  $w_c$  для основных продуктов фотолиза от интенсивности падающего света (применение сеток различной густоты) показало, что  $w_{c41}$  и  $w_{c44}$  пропорциональны интенсивности света в первой степени,  $w_{c41}$  пропорциональна  $I^{0.9-1.3}$  ( $I$  – интенсивность облучения).

Одним из возможных вариантов объяснения наблюдавшихся закономерностей газовыделения при фотолизе ПММА может служить следующая схема превращений:





Кинетический анализ этой схемы дает для стационарной скорости выделения МФА следующее выражение:

$$w_{c31} = \left[ \frac{d(\text{МФА})}{dt} \right]_c = \frac{k_\beta [\text{RH}] w_0}{k_\beta [\text{RH}] + k_{-\beta}}, \quad (I)$$

где  $w_0$  — скорость инициирования, пропорциональная интенсивности света в первой степени.

Если  $k_{-\beta} \gg k_\beta [\text{RH}]$ , то  $[d(\text{МФА}) / dt]_c = k_{-\beta} [\text{RH}] w_0 / k_{-\beta}$  и  $E_{h31} = E_\beta - E_{-\beta} = 7 \pm 1$  ккал/моль, т. е. эффективная энергия активации  $E_{h31}$  представляет собой разность энергий активации реакции выхода из клетки (реакция  $\text{COOCH}_3 + \text{RH}$ ) и рекомбинации в клетке.

Для стационарной скорости выделения мономера MMA \* получаем

$$w_{c41} = \left[ \frac{d(\text{MMA})}{dt} \right]_c = \frac{k_\beta k_d \cdot k_1 \cdot w_0}{k_{-\beta} k_3 (k_1 + k_4 [\text{RH}] )}, \quad (II)$$

где  $w_0 \sim I^{1.0}$ .

Полученная из опыта  $E_{h41}$  является эффективной величиной по уравнению (II) в предположении  $k_4(\text{RH}) \gg k_1$ , равной

$$E_{h41} = E_d + E_1 + E_\beta - E_{-\beta} - E_4 - E_3 = 24 \pm 1 \text{ ккал/моль}$$

или  $E_d + E_1 - 2E_3 = 24 - 7 = 17$  ккал/моль.

Схема также удовлетворительно объясняет закономерности выделения  $\text{CO}_2$ , т. е. линейную зависимость  $w_{c41}$  от интенсивности света и нулевую энергию активации.

Принимая во внимание предложенную схему, различие в действии на полимер длинноволнового ( $\lambda > 260$  нм) и коротковолнового света можно, по-видимому, понять, исходя из следующих соображений: при облучении светом с  $\lambda > 260$  нм, согласно экспериментальным данным, разрушаются эфирные группы с выбросом  $\text{CO}_2$ ; разрыва цепи, сопровождающегося образованием мономера, практически не происходит. Можно предположить, что

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} \cdot - \text{CH}_2 \sim \end{array}$  и  $\text{CH}_3$  остаются в клетке  $\alpha$  из окружающих молекул полимера и с большой вероятностью

\* При анализе схемы реакции (6) — (8) не учитывались, так как, согласно [7], радикалы  $R'_k$  обладают высокой реакционной способностью в реакции отрыва водорода и, по-видимому, не вносят существенного вклада в образование мономера. Считалось, что основным источником  $\dot{R}'_{cp}$  является клетка  $\beta$ .

рекомбинируют, т. е. выделение  $\text{CO}_2$  не является признаком наличия способных к распаду  $R_{\text{ср}}$ . Концентрация «срединных» макрорадикалов, вышедших из клетки мала, а следовательно, мал выход мономера, образующегося в результате превращений  $R_{\text{ср}}$ . (Количество выделившегося метана меньше количества  $\text{CO}_2 \sim$  в 15 раз.)

При облучении светом с  $\lambda < 260 \text{ нм}$  в результате отщепления эфирной



|

группы может образоваться клетка  $\beta$  из радикалов  $\sim \text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2 \sim$  и  $\cdot\text{COOCH}_3$ . В данном случае выделение  $\text{HCOOCH}_3$ , наблюдаемое на опыте, уже означает, что эквивалентное или несколько меньшее количество  $R_{\text{ср}}$  оказалось способным к дальнейшим превращениям, т. е. покинуло клетку  $\beta$ . (При этом общая концентрация таких клеток значительно пре- восходит концентрацию клеток  $\alpha$  ввиду гораздо большего коэффициента поглощения света полимером в области коротких волн [1].)

Результатом этого является увеличение (в 35–40 раз) выхода мономера при облучении полным светом лампы ДРШ-1000 по сравнению с выходом при облучении светом с длиной волны более 260 нм.

Авторы признательны А. Л. Бучаченко и Ю. А. Михееву за интерес к работе и полезное обсуждение.

### Выводы

1. Показано, что при облучении полиметилметакрилата (ПММА) светом с  $\lambda > 260 \text{ нм}$  происходит разрушение эфирных групп с выбросом  $\text{CO}_2$ .

2. При облучении коротковолновым светом ( $\lambda < 260 \text{ нм}$ ) происходит отщепление эфирных групп с образованием метилформиата, приводящее к разрывам полимерной цепи с выделением мономера.

3. Получены эффективные энергии активации выделения мономера (24 ккал/моль) и метилформиата (7 ккал/моль). Проведена схема реакций, позволяющая понять наблюдаемые закономерности фотолиза ПММА.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VIII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гольденберг, Диссертация, 1971.
2. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1, 161, 1959.
3. R. B. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, J. Polymer Sci., A1, 1079, 1963.
4. J. P. Allison, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1209, 1966.
5. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Приборы и техника эксперимента, 4, 152, 1968.
6. A. Corru, R. Massot, Compilation of mass spectral data, London, Paris, 1966.
7. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.

### MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE PHOTOLYSIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE)

L. L. Yasina, V. S. Pudov

#### Summary

The regularities of gas evolution during photolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA) under vacuum have been studied by mass-spectrometry. Irradiation of PMMA with long wave light ( $\lambda > 260 \text{ nm}$ ) leads to decomposition of the side ester groups with evolution of  $\text{CO}_2$ , but without degradation of the polymer backbone. Irradiation of PMMA with short wave light ( $\lambda < 260 \text{ nm}$ ) results in splitting of the ester groups to form methyl formiate. This involves degradation of the polymer chain with separation of monomer — methyl methacrylate. The apparent energies of activation of the evolution of monomer (24 Kcal/mole) and of methyl formiate (7 Kcal/mole) have been calculated. A reaction scheme showing the photolysis regularities of PMMA is given.