

УДК 541(15+64)

РАДИАЦИОННАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АДСОРБИРОВАННОГО НА СИЛОХРОМЕ¹

© 1999 г. М. А. Брук, М. В. Кондратьева, А. А. Барапов, К. В. Пебалк,
А. М. Сергеев, Н. В. Козлова

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 09.12.97 г.

Принята в печать 08.09.98 г.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии впервые изучена инициированная γ -излучением деполимеризация нанометрового слоя полиметилметакрилата, адсорбированного на силохроме. Сняты кинетические кривые деполимеризации в интервале 120–180°C; общая энергия активации скорости (на глубине конверсии 40–50%) составляет 31 ± 4 кДж/моль. Установлена близкая к линейной зависимость скорости деполимеризации от мощности дозы облучения. Определен радиационно-химический выход мономера, указывающий на цепной характер процесса. Проанализирована возможность протекания реакций реполимеризации и передачи цепи на мономер и полимер. Предложена приближенная кинетическая схема процесса. Оценен выход разрывов главных цепей полимера.

Известно, что термодеструкция ряда полимеров (ПММА, ПТФЭ, поли- α -метилстиrolа и т.д.) в вакууме протекает по механизму радикально-цепной деполимеризации, так что основным продуктом их распада является мономер. При воздействии на эти полимеры ионизирующей радиации или УФ-света их распад до мономера может протекать при существенно более низких температурах, нежели при термодеструкции. К настоящему времени процессы радикально-цепной деполимеризации под действием радиации и света изучены явно недостаточно. В наибольшей степени исследована фотоинициированная деполимеризация пленок ПММА [1–3]. Однако и для этой системы остался нерешенным ряд важных вопросов механизма рассматриваемой реакции. Деполимеризация полимеров под действием ионизирующей радиации практически не изучалась. В работах Charlesby и сотрудников [4, 5] была предпринята попытка такого изучения применительно к порошку ПММА, позволившая по-существу лишь констатировать саму возможность такого распада в условиях, когда термодеструкция не имеет места.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения инициированной γ -излучением деполимеризации ПММА в виде нанометрового слоя,

адсорбированного на поверхности пор силохрома. Рассматриваемая система моделирует сверхтонкие полимерные слои на твердых подложках, и ее изучение должно выявить особенности поведения таких слоев в процессах деполимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радикальный ПММА переосаждали водой из 2%-ного раствора в ацетоне. Полнота осаждения составляла около 88%. M_n переосажденного полимера была 0.5×10^5 , $M_w/M_n \approx 2.5$.

Силохром марки СХ = 2.5 имел следующие характеристики: средний диаметр пор 75 нм, удельная поверхность $82 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость $1.5 \text{ см}^3/\text{г}$, размер зерна 0.2 мм.

Адсорбцию ПММА на силохроме проводили из 1%-ного раствора в толуоле. Количество адсорбированного полимера определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения в области 1450 и 1390 см^{-1} . Для калибровки использовали данные по количеству полимера, полученные путем селективного растворения подложки в плавиковой кислоте, а также выжигания полимера при 450°C на воздухе. Основная часть результатов получена для образцов, содержащих 7.2 мас. % или 9.5 мкмоль/м² (имеются в виду моли мономерных звеньев) адсорбированного полимера, что соответствует заполнению поверхности около 2.8 эффективных монослоев. Везде, где

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08818а).

это не оговорено особо, использованы такие образцы. Данные ИК-спектроскопии, в частности форма полосы поглощения валентных колебаний групп C—O полимера, позволяющая оценить соотношение свободных (полоса 1738 см^{-1}) и связанных с поверхностью (полоса 1715 см^{-1}) карбонильных групп в адсорбированном ПММА [6, гл. 4], показывают, что в использованных нами образцах макромолекулы развернуты относительно поверхности, причем средняя доля связанных карбонилов составляет 25–30%.

Опыты по радиационной деполимеризации проводили следующим образом (рис. 1). Навески силохрома с адсорбированным полимером (обычно по 40 мг) засыпали в ампулы из молибденового стекла; при этом высота слоя порошка адсорбента составляла около 3 мм. Ампулы 1 подпаивали к стеклянной гребенке 2 и вакуумировали (10^{-3} мм рт. ст. при 160°C в течение 2 ч, после чего вакуумный кран 3 перекрывали. Предварительно методом ИК-спектроскопии было показано, что такое прогревание, равно как и прогревание в течение 1.5 ч при 180°C (таблица), не приводит к сколько-нибудь заметной деполимеризации. Вакуумированная система переносилась в камеру с источником γ -излучения ^{60}Co , где образцы подвергали облучению различной продолжительности при мощности дозы 2.75 Гр/с (10 кГр/ч). Заданную температуру в ампулах 1 поддерживали с помощью печки с электрическим нагревателем 4, термопары и системы терморегулирования. Отклонения температуры в процессе облучения не превышали $\pm 1^\circ\text{C}$. Летучие продукты радиолиза вымораживали в приемник 5, погруженный в сосуд Дюара с жидким азотом. Облучение периодически прерывали и ампулы поочередно отпаивали по перетяжке 7, после чего их вскрывали. По окончании облучения ампулы откачивали в вакууме при комнатной температуре, из порошка ад-

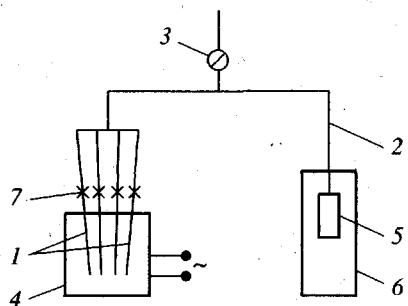


Рис. 1. Схема опытов по радиационной деполимеризации ПММА, адсорбированного на силохроме: 1 – ампулы с образцами, 2 – гребенка, 3 – вакуумный кран, 4 – система терmostатирования, 5 – приемник для вымораживания мономера, 6 – сосуд Дюара, 7 – перетяжки.

сорбента в каждой ампуле прессовали таблетки весом $10\text{--}14 \text{ mg/cm}^2$, снимали ИК-спектры пропускания таблеток и определяли в них содержание полимера.

После отпайки последней из ампул 1 приемник 5 размораживали и продукты радиолиза перепускали в газовую кювету для УФ-спектроскопии. Соответствующие УФ-спектры приведены на рис. 2. По оптической плотности в максимуме полосы 196 нм, используя значение коэффициента экстинкции $7.6 \times 10^3 \text{ л/(моль см)}$ [3], рассчитывали количество MMA, выделившегося из всех ампул 1 в данном опыте. Это количество сопоставляли с количеством полимера, разложившегося в ходе опыта, рассчитанным по данным ИК-спектроскопии. Расхождение обычно не превышало 5%.

Для определения количества ПММА в образцах по результатам ИК-спектроскопии рассчитывали оптические плотности полос поглощения

Результаты прогревания образцов ПММА, адсорбированного на силохроме, в вакууме при 160 и 180°C

Образец, №	Температура прогревания, $^\circ\text{C}$	Время прогревания, мин	Оптические плотности в максимуме полос в ИК-спектрах		
			D_{1875}	D_{1390}	D_{1390}/D_{1875}
1	Непрогретый образец	—	0.251	0.245	0.98
2	160	60	0.219	0.225	1.03
3	160	120	0.203	0.200	0.99
7	160	150	0.218	0.221	1.01
5	180	20	0.233	0.224	0.96
6	180	50	0.223	0.216	0.97
7	180	90	0.230	0.228	0.99

Примечание. Образцы 5–7 предварительно прогреты в вакууме при 160°C в течение 150 мин.

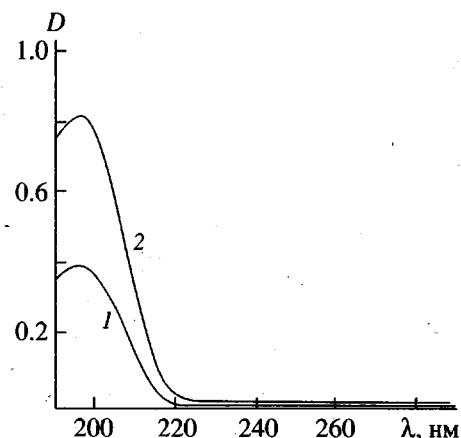


Рис. 2. УФ-спектры летучих продуктов радиолиза ПММА, адсорбированного на силохроме в области 190–290 нм. Условия облучения: 1 – 150°C, мощность дозы 0.85 Гр/с, исходная концентрация полимера 9.5 мкмоль/м², УФ-кувета длиной 0.5 см; 2 – 150°C, мощность дозы 2.75 Гр/с, исходная концентрация полимера 2.7 мкмоль/м², УФ-кувета длиной 2.0 см. D – оптическая плотность.

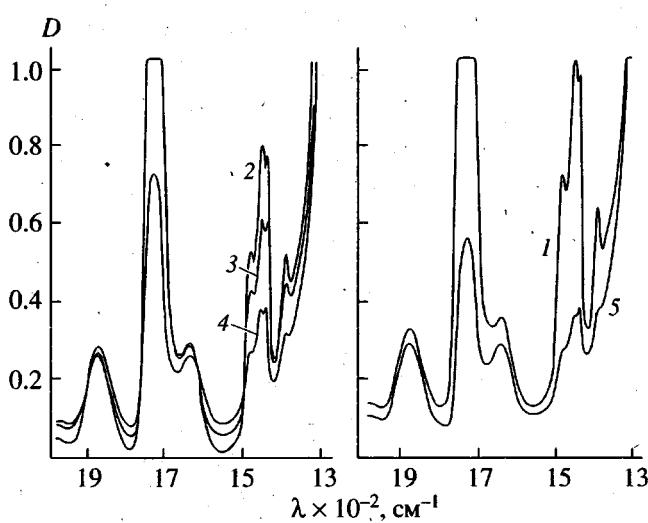


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПММА на силохроме, подвергнутых радиационной деполимеризации при 180°C. Исходная концентрация полимера 9.5 мкмоль/м², мощность дозы облучения 2.75 Гр/с. 1 – исходный образец; 2–5 – время облучения образцов 10, 30, 60 и 95 мин соответственно.

полимера в области 1450 и 1390 см⁻¹, относя их к оптической плотности базовой полосы силохрома в области 1875 см⁻¹. Этот прием позволяет учесть влияние незначительных различий в толщине и условиях приготовления таблеток, а также условиях записи ИК-спектров. Напомним, что полоса 1390 см⁻¹ соответствует деформационным

симметричным колебаниям С–Н в α -метильной группе ПММА, а составная полоса в области 1450 см⁻¹ – антисимметричным деформационным колебаниям в группах CH₂ и CH₃.

ИК-спектры некоторых образцов, подвергнутых деполимеризации, приведены на рис. 3. Форма полосы 1390 см⁻¹ в ходе радиационной деполимеризации не изменялась; для этой полосы рассчитывали оптическую плотность в максимуме. Форма составной полосы в области 1450 см⁻¹ слегка изменялась; для нее рассчитывали интегральную оптическую плотность. Точность определения концентрации полимера в образцах составляла 3–5% от измеряемой величины. Что касается полосы поглощения карбонильных групп в области 1700–1750 см⁻¹, то по мере деполимеризации ее форма заметно изменялась, указывая на увеличение доли связанных с поверхностью звеньев цепей полимера. Ошибка в определении скоростей и приведенных скоростей деполимеризации не превышала 10% от измеряемой величины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4а приведены интегральные кинетические кривые деполимеризации ПММА в различных экспериментальных условиях. Видно, в частности, что с повышением температуры от 120 до 180°C (кривые 1–3) скорость процесса заметно возрастает. Из кривых на рис. 4а были рассчитаны текущие скорости деполимеризации v при различных конверсиях q . Здесь $v = \Delta Q / \Delta t$, где ΔQ – изменение концентрации полимера в образце за интервал времени Δt . Далее были найдены приведенные скорости деполимеризации при различных конверсиях $w_{\text{пр}} = v / Q_i$ (Q_i – средняя для каждого интервала ΔQ концентрация полимера). Зависимости $w_{\text{пр}}$ от конверсии q (так называемые дифференциальные кинетические кривые) представлены на рис. 4б. Видно, что на средних и глубоких стадиях $w_{\text{пр}}$ либо не изменяется, либо слегка возрастает с конверсией. Это означает, в частности, что по мере облучения в изученных условиях в полимере не идут какие-либо процессы модификации, которые значительно уменьшили бы эффективность деполимеризации, что позволяет доводить процесс до весьма высоких конверсий (полного разложения).

Что касается заметного падения $w_{\text{пр}}$ на начальных стадиях реакции при 180°C (рис. 4б, кривая 3), то природа этого эффекта в настоящее время не вполне ясна и, по-видимому, требует дополнительного изучения. Можно было бы предположить, что в исходном полимере присутствует некая фракция (15–20% от массы полимера), кото-

рая уже при 180°C подвергается распаду по чисто термическому механизму, протекающему параллельно с распадом, инициированным радиацией. Однако прямые опыты по термическому разложению тех же образцов с использованием высокочувствительного УФ-спектроскопического метода определения количества выделившегося мономера показали, что скорость деполимеризации при 180°C пренебрежимо мала и не превышает 0.2%/ч. Соответственно за все время γ -облучения при 180°C (1.5 ч) по чисто термическому механизму должно распадаться всего около 0.3% полимера.

Для скорости деполимеризации в области 40%-ной конверсии в интервале 120–180°C была рассчитана энергия активации, которая составила 31 ± 4 кДж/моль.

Была оценена зависимость скорости деполимеризации от мощности дозы облучения. Для этого сняли кинетическую кривую при 150°C и мощности дозы 0.85 Гр/с. Сравнение скоростей при 0.85 и 2.75 Гр/с (рис. 4б, кривые 4 и 2), показало, что в области средних конверсий (30–50%) зависимость скорости деполимеризации от мощности дозы близка к линейной. Если учесть, что радиационно-химический выход (РХВ) разрывов цепей при облучении ПММА практически не зависит от мощности дозы облучения [4], то полученный нами результат означает линейную зависимость общей скорости деполимеризации от скорости инициирования.

Был проведен опыт по деполимеризации при сравнительно малом исходном значении $Q = 2.7$ мкмоль/м². Из сравнения кривых 5 и 2 на рис. 4б видно, в частности, что начальное значение $w_{\text{пр}}$ в этом опыте (1.2 мин^{-1}) близко к значению $w_{\text{пр}}$ в опыте при высокой начальной концентрации полимера (и прочих равных условиях) на стадии 70%-ной конверсии, когда на поверхности остается 2.7 мкмоль/м² полимера ($w_{\text{пр}} = 1.3 \text{ мин}^{-1}$). Отметим также, что начальные значения $w_{\text{пр}}$ при концентрациях полимера около трех монослоев (кривая 2) и около одного монослоя (кривая 5) примерно одинаковы, хотя в последнем случае средняя доля звеньев цепей, непосредственно связанных с поверхностью водородными связями, приблизительно вдвое больше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационно-химический выход деполимеризации

Имеющиеся данные позволяют рассчитать РХВ деполимеризации, т.е. суммарное число актов распада с выделением мономера, протекаю-

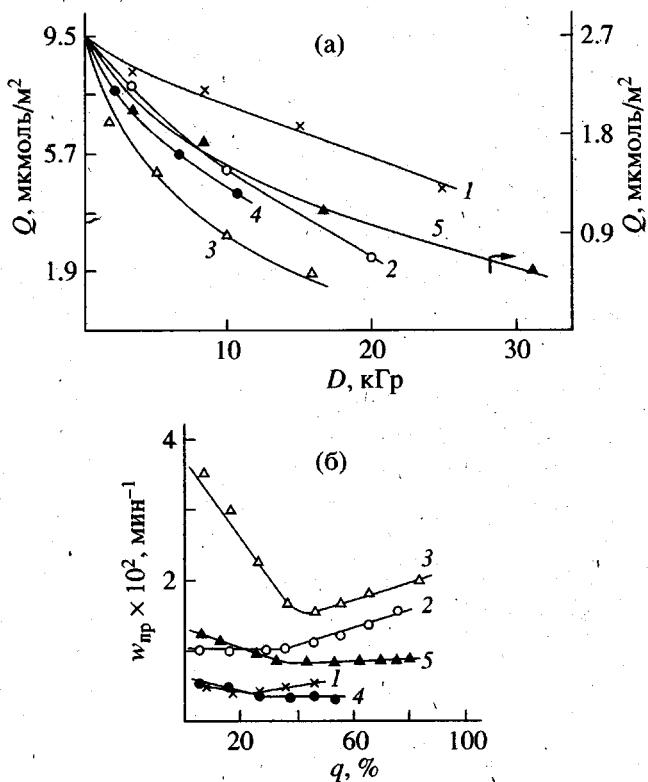


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые радиационной деполимеризации ПММА на силохроме. Исходная концентрация адсорбированного полимера $Q = 9.5$ (1–4) и 2.7 мкмоль/м² (5); мощность дозы облучения 2.75 (1–3), 0.85 (4) и 2.75 Гр/с (5); $T = 120$ (1), 150 (2, 4, 5) и 180°C (3).

щих при поглощении 100 эВ энергии. РХВ может быть отнесен к энергии, поглощенной всем образцом (адсорбент + полимер), и к энергии, поглощенной непосредственно полимером. Первый параметр обозначим G_d , а второй G_d^* .

Рассчитаем G_d для 150°C, начальной концентрации полимера 7.2 мас. % (9.5 мкмоль/м²), мощности дозы 2.75 Гр/с в интервале конверсий 20–40%. Исходные данные для расчета (рис. 4а, кривая 2): поглощенная доза $D = 4.6$ кГр = 2.76×10^{19} эВ/г; число выделившихся молекул мономера $N = 8.6 \times 10^{19}$ молекул/г. Тогда

$$G_d = N/D = 3.1 \times 10^2 \text{ молекул}/100 \text{ эВ}$$

Хорошо известно, что для нецепных радиационно-химических процессов РХВ продуктов в системах рассматриваемого типа не может превышать 5–10. Таким образом, можно утверждать, что в указанных выше условиях в образцах протекает цепной процесс деполимеризации с весьма высоким РХВ. Для этих же условий параметр $G_d^* = 4.3 \times 10^3$ молекул/100 эВ.

*Пути превращения выделяющегося
при распаде мономера.
Вероятность реакций реполимеризации*

Рассмотрим далее вопрос о путях превращения выделяющегося при распаде мономера. В условиях наших экспериментов, выделяющийся мономер в результате диффузии вылетает в газовую фазу и вымогаивается в приемнике. Однако предварительно он некоторое время находится в адсорбированном состоянии на поверхности. При этом он может участвовать в реакциях реполимеризации – либо непосредственно после акта распада в реакционной “клетке”, либо при буждании по поверхности после выхода из “клетки”.

Попытаемся оценить некоторые параметры, которые позволили бы ответить на поставленный выше вопрос. Расчеты проведем для тех же условий, для которых выше рассчитано значение G_d .

Для оценки константы скорости k_d и характеристического времени элементарного акта деполимеризации τ_d воспользуемся экспериментальным значением k_d ПММА в блоке при 167°C, определенным Melville и Cowley [1] и равным $5.8 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, и теоретическим значением энергии активации деполимеризации $E_d = E_p + Q_n$, где E_p и Q_n – энергия активации реакции роста цепи и теплота полимеризации, соответственно. Приняв $E_p = 33.5 \text{ кДж/моль}$ [6, раздел 3.2] и $Q_n = 54.5 \text{ кДж/моль}$ [7], имеем $E_d = 88 \text{ кДж/моль}$. После пересчета к температуре 150°C получаем значение $k_d = 2 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ и соответственно $\tau_d = 5 \times 10^{-3} \text{ с}$. Можно полагать, что при распаде ПММА на поверхности SiO_2 , когда адсорбционные связи звеньев цепи не слишком сильны, значения k_d и τ_d не очень значительно отличаются от рассчитанных выше значений, которые и примем в качестве оценочных.

Оценим далее константу скорости роста k_p и характеристическое время элементарного акта полимеризации τ_p . Примем, в первом приближении, что молекула мономера, находящаяся в реакционной клетке, создает вблизи активного центра концентрацию, близкую к той, которая имеет место при монослоистом заполнении поверхности мономером. При полимеризации MMA на поверхности SiO_2 (аэросил) при монослоистом заполнении ($[M] = 2 \times 10^{14} \text{ молекул/см}^2$) и 50°C $k_p = 1 \times 10^{-12} \text{ см}^2/(\text{молекул с})$, удельная (в расчете на 1 радикал) скорость роста $w_p = k_p [M] = 2 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, $\tau_p = 1/w_p = 0.5 \times 10^{-2} \text{ с}$, а значение $E_p = 33.5 \text{ кДж/моль}$

[6, раздел 3.2]. После пересчета к 150°C получаем $k_p = 19 \times 10^{-12} \text{ см}^2/(\text{молекул с})$, а $\tau_p = 3 \times 10^{-4} \text{ с}$.

Рассчитаем время пребывания молекулы мономера в реакционной клетке после акта распада τ_s . Молекула мономера выходит из клетки за счет диффузационного перескока по поверхности, время которого определяется соотношением $\tau_s = \tau_0 \exp(E_s/RT)$, где τ_0 – период колебания молекулы на адсорбционном центре (10^{-13} с), E_s – энергетический барьер перескока [8]. Для молекул винилацетата на аэросиле при монослоистом заполнении поверхности $E_s = 29 \text{ кДж/моль}$ [6, раздел 2.3]; для MMA величина E_s должна быть близка к этому значению. Соответственно для MMA при 150°C $\tau_s = 10^{-10} \text{ с}$. Таким образом, $\tau_s \ll \tau_p$. Из этого можно заключить, что непосредственно после распада молекулы мономера выходят из реакционной клетки, не успевая принять участие в реполимеризации.

Среднее время пребывания молекулы MMA в образце $\tau_{\text{диф}}$ определяется скоростью диффузии молекулы MMA через слой порошка силохрома и может быть найдено из известного соотношения $\tau_{\text{диф}} = l^2/12D_e$, где l – толщина слоя порошка, D_e – эффективный коэффициент диффузии. При 50°C $D_e = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ [6, раздел 2.3], причем большую долю потока MMA составляет поверхностный поток. Толщина слоя порошка силохрома в наших опытах была 3 мм. Соответственно для наиболее глубоких слоев порошка $\tau_{\text{диф}} = 70 \text{ с}$, для средних слоев $\tau_{\text{диф}} = 18 \text{ с}$. Для дальнейших оценок примем значение $\tau_{\text{диф}}$ для средних слоев.

При 150°C основной диффузионный поток в образце является газофазным при кнудсеновском режиме течения. Оценка величины D_e при 150°C по формулам, приведенным в работе [6, раздел 2.3], дает значение порядка $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$; соответственно $\tau_{\text{диф}} = 2 \text{ с}$. В адсорбированном состоянии на поверхности молекулы MMA проводят меньшую часть этого времени, которую можно оценить приблизительно $\tau_{\text{пов}} = 0.5 \text{ с}$. Сравнивая указанное время со временем τ_p , мы можем констатировать, что $\tau_{\text{пов}} \gg \tau_p$ и, следовательно, молекула MMA в процессе диффузии из образца в газовую фазу может присоединиться к распадающемуся макрорадикалу.

Однако вероятность реакции макрорадикала с мономером очень низка из-за малой концентрации мономера в образце. Действительно, при реальной скорости разложения полимера при 150°C (около 1%/мин) за время $\tau_{\text{диф}}$ разлагается ~0.03% от исходного количества полимера, что соответ-

ствует 2.8×10^{-3} мкмоль/м² выделившегося мономера. Даже если принять, что весь этот мономер находится на поверхности (на самом деле часть его находится в объеме пор), то это количество отвечает степени заполнения 0.8×10^{-3} монослоя или 1.6×10^{11} молекул/см². Стационарная концентрация мономера в образце [M], по-видимому, не превышает данной величины. Соответственно удельная скорость реполимеризации

$$w_p = k_p[M] = (19 \times 10^{-12})(1.6 \times 10^{11}) = 3 \text{ с}^{-1}.$$

Сравнивая это значение w_p с величиной $k_d = 2 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, мы имеем все основания заключить, что реакцию реполимеризации мономера после выхода из реакционной клетки также можно не учитывать. Из-за очень низкого значения [M] можно не рассматривать и реакцию передачи цепи на мономер.

Вероятность передачи цепи на полимер

Оценим далее возможность участия распадающегося макрорадикала в реакции передачи цепи на полимер. При полимеризации MMA в массе при 50°C значения относительных констант передачи цепи на полимер $C_n = k_n/k_p$ составляют: при передаче на звенья внутри цепи $C_n^{BH} = 2 \times 10^{-5}$, при передаче на концевые двойные связи $C_n^{КОН} = 1 \times 10^{-1}$ [7, с. 180].

Рассмотрим ситуацию на поверхности. В условиях наших опытов концентрация звеньев полимера [P] весьма высока и на начальных стадиях составляет 9.5 мкмоль/м^2 (имеются ввиду осново-моли) или 5.6×10^{14} молекул/см². Можно полагать поэтому, что k_n^{BH} имеет кинетическую природу. Приближенно примем, что C_n^{BH} на поверхности близка к жидкок-фазной и при 50°C составляет 2×10^{-5} , а $k_n^{BH} = k_p C_n^{BH} = 2 \times 10^{-17} \text{ см}^2/(\text{молекул с})$. Энергия активации передачи цепи на звенья внутри полимерных цепей E_n^{BH} составляет, по-видимому, 38–42 кДж/моль [7]. Примем $E_n^{BH} = 40 \text{ кДж/моль}$. Тогда при 150°C $k_n^{BH} = 6 \times 10^{-16} \text{ см}^2/(\text{молекул с})$. Соответственно удельная скорость передачи $w_n^{BH} = k_n^{BH} [P] = (6 \times 10^{-16})(5.6 \times 10^{14}) = 0.34 \text{ с}^{-1}$, а характеристическое время передачи $\tau_n^{BH} = 1/w_n^{BH} = 3 \text{ с}$. Что касается передачи на концевые двойные связи, то, учитывая их малую концентрацию (0.1 мол. % или 9.5×10^{-3} мкмоль/м²) и достаточно низкое значение коэффициента трансляционной диффузии мак-

ромолекул на поверхности, можно полагать, что $k_n^{КОН}$ имеет диффузионную природу и существенно меньше k_n^{BH} . Тогда полная константа передачи цепи на полимер $k_n \approx k_n^{BH}$, а $\tau_n \approx 3 \text{ с}$.

Оценим теперь вероятность передачи цепи на полимер за время распада макрорадикала. Как уже отмечалось, средняя степень полимеризации использованного полиметилметакрилата $P = 5 \times 10^2$. Полагая, что радиационное инициирование деполимеризации происходит по закону случая, можно принять, что при распаде макрорадикала до конца имеет место в среднем $1/2(5 \times 10^2) = 2.5 \times 10^2$ актов распада за общее время $\tau = \tau_d \times 2.5 \times 10^2 = (5 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^2) = 1.25 \text{ с}$, что несколько меньше $\tau_n = 3 \text{ с}$.

Таким образом, большая часть макрорадикалов, вероятно, распадается до конца, не успевая участвовать в актах передачи цепи на полимер.

Радиационно-химический выход разрывов цепей.

Скорость инициирования деполимеризации

Если справедлив заключительный вывод предыдущего раздела, то средняя длина кинетической цепи деполимеризации $v = P/2 = 2.5 \times 10^2$. Отсюда можно оценить и скорость инициирования деполимеризации $v_i = v/v$, где v – общая скорость деполимеризации. В рассматриваемых нами условиях (150°C, 2.75 Гр/с, интервал конверсий 20–40%) $v = 3 \times 10^{16}$ молекул/(г мин), если расчет проводить на 1 г системы полимер + силохром. Соответственно, $v_i = 1.2 \times 10^{14}$ радикалов (г мин), а найденный из этого значения РХВ инициирования (РХВ разрывов цепей полимера) $G_s = 1.24$ радикалов/100 эВ. Если РХВ рассчитывать на энергию, поглощаемую непосредственно полимером, то $G_s^* = 17.2$.

Чтобы оценить истинный выход разрывов цепей в полимере, нужно, однако, учесть передачу энергии от силохрома к адсорбированному полимеру [6]. Введем понятие о коэффициенте передачи энергии

$$r = E_{\text{пер}}/E_c,$$

где $E_{\text{пер}}$ – энергия, передаваемая полимеру от подложки, E_c – энергия, поглощаемая непосредственно полимером. Из данных по радиолизу ПММА, адсорбированного на аэросиле А-175 [9], можно заключить, что при 20°C и концентрации полимера 2.8 монослоя (9.5 мкмоль/м^2) $r = 2.0$. При увеличении эффективного размера частиц адсорбента (уменьшении удельной поверхности) параметр r должен возрастать [6, раздел 3.1]. С учетом раз-

личий в удельной поверхности аэросила ($190 \text{ м}^2/\text{г}$) и использованного нами силохрома ($82 \text{ м}^2/\text{г}$) для силохрома при 20°C $r \approx 3$. Можно полагать, что при 150 и 20°C значения r близки. Это означает, что в наших опытах $3/4$ энергии излучения, расходуемой на образование радикалов разрыва цепей, передается от подложки и лишь $1/4$ составляет E_c . Иначе говоря, адсорбированный полимер на самом деле получает энергию $4E_c$. Соответственно истинный выход разрывов полимерных цепей составляет $G'_s = G_s^*/4 = 17.2/4 = 4.3$. Отметим, что полученное значение близко к величине G_s при радиолизе ПММА в блоке при 150°C , оцененной в работе [4] и составляющей 3.4 .

Подводя итог проведенному рассмотрению, можно заключить следующее. В изученных нами условиях деполимеризация ПММА на силохроме не осложнена процессами реполимеризации и передачи цепи на мономер. Не очень значительна, по-видимому, и роль реакции передачи цепи на полимер (хотя этот вопрос требует дополнительного изучения). Таким образом, приближенная кинетическая схема процесса включает в качестве основных стадий радиационного инициирования, собственно деполимеризации и линейного

разрыва цепей за счет вывода из системы концевых низкомолекулярных радикалов. Соответственно общая энергия активации процесса $E_{\text{общ}}$ определяется выражением

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{и}} + E_{\text{д}} - E_0.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cowley P.R.E., Melville H.W. // Proc. Roy. Soc. A. 1952. V. 210. № 1103. P. 461; V. 211. № 1106. P. 320.
2. MacCallum J.R., Schoff C.K. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 584. P. 2383.
3. Андреев В.М., Поправко Т.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 880.
4. Charlesby A., Moore N. // Int. J. Appl. Radiat. Isotopes. 1964. V. 15. № 12. P. 703.
5. David C., Fuld D., Geuskens G., Charlesby A. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. № 5. P. 641.
6. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966.
8. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Bruk M.A., Isaeva G.G., Yunitskaya E.Ya., Pavlov S.A., Abkin A.D. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 27. № 2. P. 79.

Radiation-Induced Depolymerization of PMMA Adsorbed on Silochrome Silochrome

M. A. Bruk, M. V. Kondrat'eva, A. A. Baranov, K. V. Pebalk, A. M. Sergeev, and N. V. Kozlova

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The γ -ray initiated depolymerization of the PMMA nanometer layer adsorbed on silochrome was first studied by IR and UV spectroscopy. The kinetics of depolymerization was investigated in the 120 – 180°C range; the total activation energy of the process (at 40–50% conversion) was found to be $31 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. It was shown that the dependence of the depolymerization rate on the irradiation dose rate is close to linear. The radiation-chemical yield of the monomer was determined; thus indicating the chain nature of the process. The possibilities that the reactions of repolymerization and chain transfer to monomer and polymer take place in the depolymerization process were analyzed. The approximate kinetic scheme of the depolymerization process is proposed, and the yield of the main chain scissions is estimated.