

УДК 541(14+64+183)

ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАНОМЕТРОВОГО СЛОЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АДСОРБИРОВАННОГО НА СИЛОХРОМЕ

© 2000 г. М. А. Брук, М. В. Кондратьева, А. М. Сергеев

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 05.10.1999 г.

Принята в печать 06.03.2000 г.

Изучена деполимеризация ПММА, адсорбированного на силохроме в виде слоя толщиной 1.5–2 нм, под действием УФ-света в области 240–260 нм в интервале температур 35–180°C. Установлена линейная зависимость начальной скорости деполимеризации от интенсивности падающего света. Предполагается, что во всем изученном интервале температур деполимеризация протекает в кинетическом режиме, когда транспорт мономера из образца не влияет на скорость реакции. Предложена кинетическая схема процесса, включающая следующие основные стадии: фотоиницирование за счет разрыва главных цепей полимера, собственно деполимеризацию, линейный обрыв кинетических цепей за счет выхода концевых низкомолекулярных радикалов в газовую фазу, а также передачу цепи на полимер, в которой участвует часть распадающихся макрорадикалов.

Свойства нанометровых слоев полимеров на твердых поверхностях в последнее десятилетие привлекают возрастающее внимание исследователей главным образом в связи с потенциальными возможностями использования таких систем для решения различных технических задач. Существенный интерес представляет выяснение особенностей термораспада таких полимерных слоев, в том числе при действии на них ионизирующих излучений или УФ-света. Особый интерес, по нашему мнению, представляет изучение распада полимерных слоев, деструктирующих до мономера по механизму радикально-цепной деполимеризации (ПММА, другие полиметакрилаты, ПТФЭ, поли- α -метилстирол и т. д.). Деполимеризация нанометровых слоев полимеров под действием УФ-света ранее не исследовалась. В работе [1] впервые изучена деполимеризация нанометрового слоя ПММА, адсорбированного на силохроме, инициированная γ -излучением в интервале 120–180°C.

Фотодеполимеризацию микронных пленок ПММА исследовали в работах [2–4]. Единственной работой, в которой авторам удалось определить значение константы скорости фотодеполимеризации k_d в пленках ПММА, является классическая статья [2]. Полученная величина k_d для пленки

18 мкм (580 с^{−1} при 167°C) имеет, однако, оценочный характер, так как для ее расчета использовалось приближенное значение (в пределах одного десятичного порядка величины) скорости инициирования v_i . В работе [3] найдены значения некой эффективной константы скорости k_{eff} при различных температурах (160–200°C), которые оказались зависящими от толщины пленок в изученном интервале 3–140 мкм, что, по-видимому, обусловлено влиянием на наблюдаемую скорость деполимеризации скорости выделения мономера из пленок (диффузионный режим процесса). Достоверного объяснения эти результаты в работе [3] не получили. В работе [4] кинетические параметры деполимеризации не определялись, хотя была предложена интересная модель процесса, учитывающая роль диффузии мономера из пленок ПММА и реакцию реполимеризации. Толщина пленок на кварцевых подложках в этой работе составляла 0.1–1.5 мкм. В работе [5] изучена кинетика фотодеполимеризации ПММА в разбавленных растворах в 2-хлорэтаноле при 54–159°C. Авторы предложили кинетическую схему процесса. При этом, однако, в соответствии с данной схемой для реакции квадратичного обрыва цепей за счет взаимодействия распадающихся макрора-

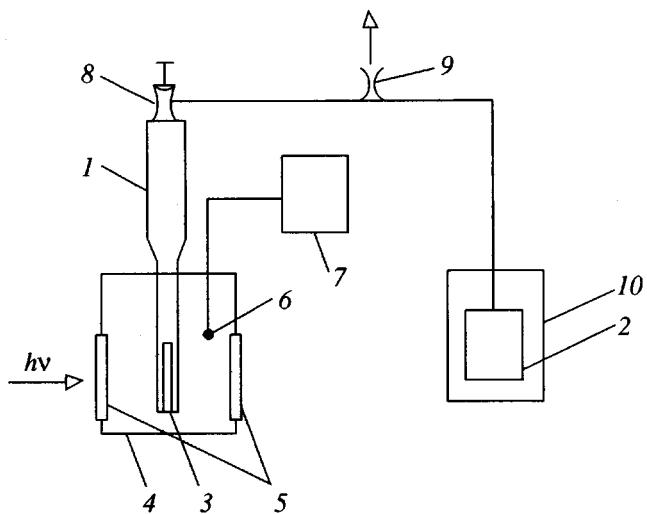


Рис. 1. Схема опытов по фотодеполимеризации ПММА на силохроме: 1 – кварцевая кювета для УФ-облучения образца, 2 – кварцевая кювета для снятия УФ-спектров мономера, 3 – образец, 4 – термостат, 5 – кварцевые окна, 6 – термопара, 7 – регулятор температуры, 8 – вакуумный кран, 9 – перетяжка, 10 – сосуд Дюара с жидким азотом.

дикалов получено значение энергии активации $E_0 = 80$ кДж/моль, хотя из данных по радикальной полимеризации ММА хорошо известно (см., например, работу [6]), что такое взаимодействие в разбавленных растворах протекает с энергией активации, не превышающей 5–10 кДж/моль. Итак, даже в наиболее изученной части рассматриваемой проблемы, касающейся фотодеполимеризации ПММА в виде микронных пленок и в растворе, остается ряд нерешенных проблем.

В настоящей работе изучены общие закономерности фотодеполимеризации нанометрового слоя ПММА, адсорбированного на поверхности пор силохрома, под действием света в области длины волн 240–260 нм в интервале 35–180°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПММА с $M_n = 0.5 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 2.5$, полученный радикальной полимеризацией. Силохром (пористый силикагель) марки СХ-2,5 имел следующие характеристики: средний диаметр пор 75 нм, удельную поверхность $82 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость $1.5 \text{ см}^3/\text{г}$, размер зерна 0.2 мм. Подготовку полимера, силохрома и адсорбцию полимера из 1%-ного раствора в толуоле проводили так же, как описано в работе [1]. Исследование выполнено на образцах, содержащих 7.2 мас. % или 9.5 мкмоль/м² ПММА (имеют-

ся в виде моли мономерных звеньев), что соответствует заполнению поверхности в виде 2.8 монослоев или эффективной толщине слоя полимера 1.5–2 нм. Форма сложной полосы поглощения валентных колебаний групп C=O адсорбированного полимера в ИК-спектрах в области 1700–1750 см⁻¹ показала, что в использованных образцах (после тренировки в вакууме при 160°C, см. ниже) макромолекулы развернуты относительно поверхности, причем средняя доля карбонильных групп, непосредственно связанных с поверхностью водородными связями, которым соответствует полоса 1715 см⁻¹ [7, гл. 4], близка к 25–30%.

Опыты по фотодеполимеризации проводили следующим образом (рис. 1). Из порошка силохрома с адсорбированным полимером прессовали таблетки размером 9 × 18 мм, массой 31–33 мг и толщиной около 1 мм. Давление прессования составляло около 1400 кг/см². Собирали цельнопаянную установку, состоящую из кварцевой кюветы 1 с плоскопараллельными стенками в нижней части, снабженную вакуумным краном, кварцевой кюветы 2 для снятия УФ-спектров газообразных продуктов фотолиза и соединительной трубки. Кювету 1 с образцом 3 помещали в термостат 4 с электронагревателем и кварцевыми окнами 5, пропускающими УФ-свет. Образец тренировали в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температуре 160°C в течение 2 ч, после чего установку отпивали от вакуумной системы и образец в кювете 1 помещали в пучок УФ-света, причем таблетка полностью “вписывалась” в пучок. Источник света включал в себя ртутную лампу высокого давления ДРШ-500 с водяным фильтром, фокусирующей линзой и светофильтрами. Температуру в термостате определяли с помощью термопары 6, помещенной вне кюветы 1 рядом с образцом и вне пучка УФ-света. Дополнительный разогрев термопары после включения пучка не превышал 1–2°C. Газообразные продукты фотолиза выманивали жидким азотом в кювету 2.

После УФ-экспозиции образца при заданной температуре заданное время световой пучок перекрывали специальной заслонкой, кювету 1 вынимали из термостата, вакуумный кран 8 открывали, газообразные продукты размораживали до комнатной температуры, после чего на спектрометре “Lambda-9” записывали УФ-спектр поглощения продуктов в кювете 2 (рис. 2). Ход луча в этой кювете составлял обычно 20 мм. Спектр записывали в интервале длин волн 190–300 нм. Практически единственным обнаруженным газообразным продуктом реакции был мономер (ММА). По оптической плотности в максимуме полосы поглощения мономера 196 нм D_m с

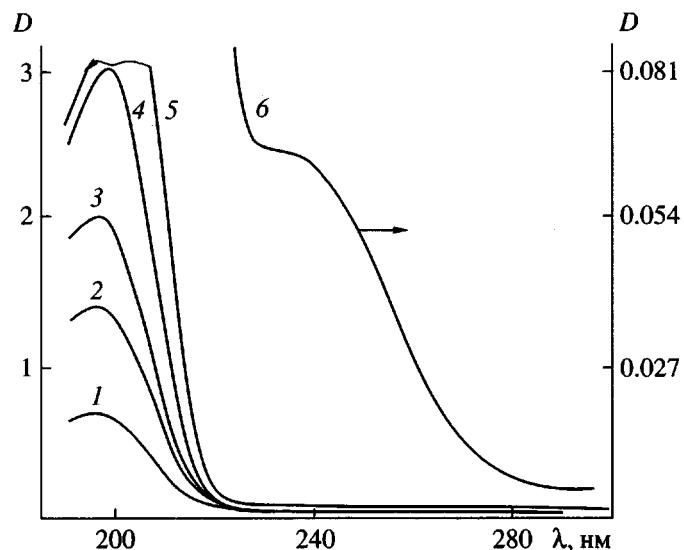


Рис. 2. УФ-спектры летучих продуктов, образующихся в ходе фотолиза ПММА на силохроме при 100°C. Время фотолиза 20 (1), 40 (2), 60 (3), 100 (4) и 260 с (5, 6); для кривой 6 чувствительность режима записи в ~40 раз выше, чем для кривых 1–5.

использованием значения молекулярного коэффициента экстинкции этой полосы для газообразного MMA 7600 л/моль см [4] рассчитывали концентрацию мономера в известном объеме кюветы 2 и соединительных трубок C_m и далее количество выделившегося во время фотодеполимеризации мономера m_m . После записи УФ-спектра поглощения мономер снова вымораживали, кран 8 открывали и снова проводили облучение образца УФ-светом.

После нескольких экспозиций опыт заканчивали, таблетку вынимали из кюветы 1 и записывали ее УФ-спектр диффузного отражения на том же спектрометре с входящей в комплект прибора стандартной интегрирующей сферой диаметром 60 мм. Затем таблетку растирали в агатовой ступке, из полученного порошка прессовали таблетки массой около 10 мг/см² и снимали их ИК-спектры. По оптической плотности полос поглощения ПММА 1390 и 1450 см⁻¹ методом, описанным в работе [1], определяли среднюю концентрацию полимера в образцах после фотодеполимеризации. Убыль концентрации полимера в образце по сравнению с исходным необлученным позволяла определить количество полимера, подвергнувшегося деполимеризации. Это количество после приведения к массе таблетки, подвергнутой фотолизу, Δm_n сравнивали с суммарным количеством выделившегося за время фотолиза мономера Σm_m . Обычно значения Δm_n и Σm_m были близки (расхождение не превышало 5% от измеряемой величины). Из этих же данных с учетом

количества полимера в исходном образце (около 2.3 мг) определяли среднюю конверсию по образцу в каждом опыте Δq_{cp} .

Основная часть опытов проведена под действием УФ-света лампы ДРШ-500 с использованием фильтра УФС-5, отсекающего полностью свет короче 230 нм и пропускающего свет 240–390 нм. В области 254 нм этот фильтр пропускает около 50% падающего света. Известно [2], что свет с $\lambda > 300$ нм не вызывает деполимеризацию в пленках ПММА. Поэтому можно утверждать, что в наших опытах при использовании фильтра УФС-5 “рабочей” является полоса в области 240–260 нм.

Мольный коэффициент экстинкции ПММА при 254 нм составляет 1.3 л/моль см [2]. Максимум полосы поглощения ПММА в области 190–330 нм в наших опытах находился при 213 нм для пленок 1–3 мкм на кварцевой подложке (спектры пропускания) и при 218 нм для слоя, адсорбированного на силохроме (спектры диффузного отражения). Любопытно, что в обоих случаях в процессе фотодеполимеризации наблюдалось небольшое (5–7 нм при конверсиях 20–40%) смещение максимума в коротковолновую область (рис. 3). Количество света, поглощенного образцами, и квантовый выход деполимеризации не определяли главным образом из-за трудностей, связанных с сильным рассеянием света силохромом. Интенсивность падающего света изменяли с помощью специально калиброванных металлических сеток.

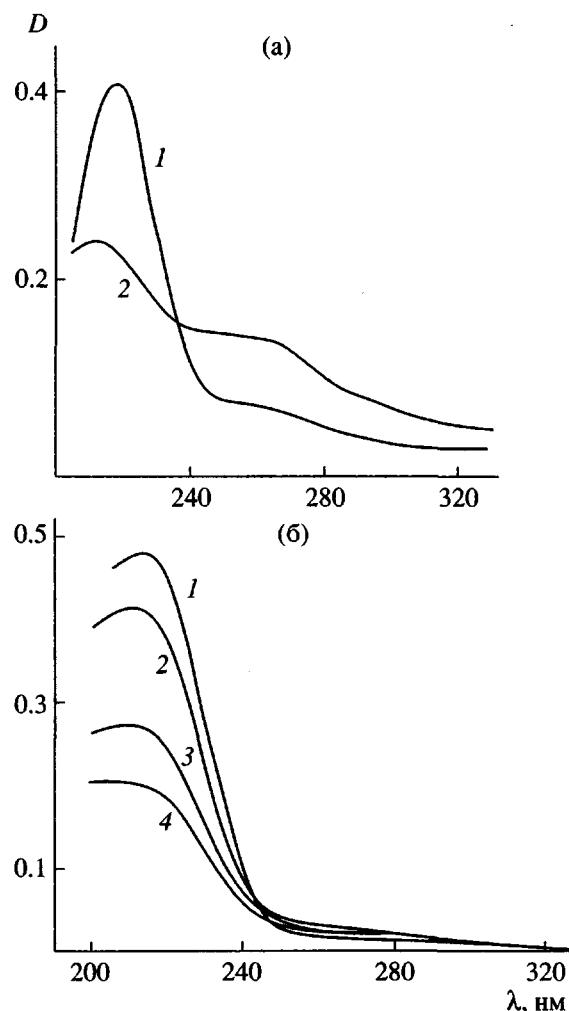


Рис. 3. УФ-спектры образцов ПММА в процессе фотолиза. а – спектры диффузного отражения ПММА на силохроме: 1 – исходный образец, 2 – образец после фотолиза при 150°C (средняя конверсия около 40%); б – спектры поглощения пленки ПММА толщиной 2.3 мкм на кварцевой подложке: 1 – исходный образец; 2–4 – облучение при 150°C в течение 20 (2), 45 (3) и 60 мин (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены УФ-спектры газообразных продуктов реакции в ходе одного из опытов. Видно систематическое нарастание по ходу фотолиза оптической плотности полосы поглощения мономера с максимумом 196 нм. Видно также, что при достаточно больших экспозициях и высокочувствительном режиме регистрации спектров удается наблюдать (рис. 2, спектр б) полосу поглощения в области 230–240 нм, соответствующую каким-то иным (помимо мономера) неидентифицированным нами газообразным продуктам фотолиза. Однако выход этих продуктов очень мал. Из данных, аналогичных приведенным на рис. 2, по оптической

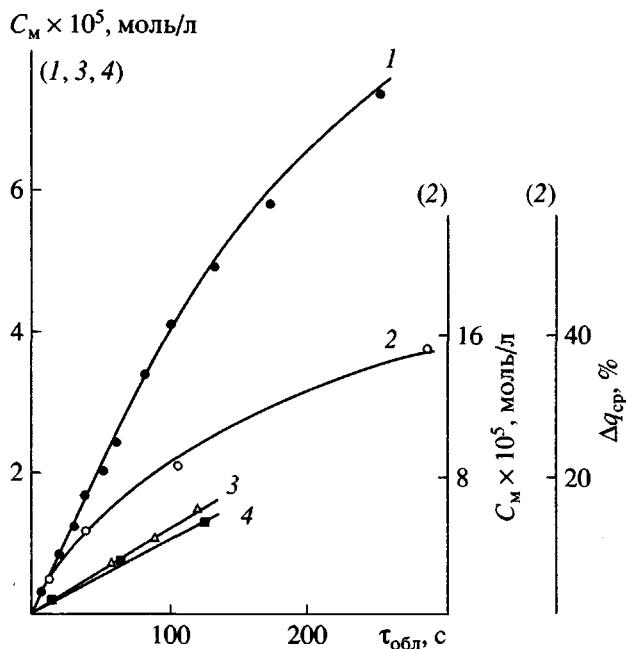


Рис. 4. Кинетические кривые фотодеполимеризации ПММА на силохроме: 1 – при 100°C, нефильтрованный свет; 2 – при 150°C, интерференционный фильтр, пропускающий свет в области 250–260 и 200–230 нм; 3, 4 – при 150°C, фильтр УФС-5. Пояснения в тексте.

плотности полосы 196 нм были рассчитаны кинетические кривые выделения мономера, часть из которых показана на рис. 4. ИК-спектры исходных образцов и образцов, подвергнутых фотодеполимеризации, были аналогичны представленным в работе [1, рис. 3]. Из этих ИК-спектров, как отмечалось выше, рассчитывали среднюю по сечению образцов конверсию разложения полимера Δq_{cp} , которая для одного из опытов приведена на рис. 4 (кривая 2).

На рис. 3а дан УФ-спектр диффузного отражения исходного образца и спектр отражения образца с оставшимся по окончании опыта полимером, снятый с облученной стороны таблетки. Видно уменьшение после опыта оптической плотности полосы поглощения полимера и заметное смещение максимума этой полосы в коротковолновую область. Видно также появление поглощения в области 240–270 нм при достаточно глубоких конверсиях, указывающего на протекание в полимере неких побочных (помимо деполимеризации) фотолитических реакций.

Учитывая наличие на кинетических кривых выделения мономера начальных практически линейных участков (до 3% конверсии), изучение зависимости скорости процесса от интенсивности падающего света (рис. 5) и температуры (рис. 6)

проводили при малых конверсиях в указанном интервале. Из рис. 5 видно, что параметр $\Delta D_m / \tau_{\text{обл}}$, пропорциональный общей скорости деполимеризации $v_{\text{общ}}$, линейно зависит от интенсивности падающего света I_0 . Можно полагать, что аналогичным образом зависит от I_0 и скорость образования инициирующих деполимеризацию макрорадикалов, возникающих при разрыве цепей, т.е. скорость инициирования деполимеризации v_i . На рис. 6 приведены данные о температурной зависимости $v_{\text{общ}}$ в координатах уравнения Аррениуса. Линейная аппроксимация этих данных в изученном интервале 35–180°C (кривая 1) дает среднее значение общей энергии активации процесса $E_{\text{общ}} = 31 \pm 5$ кДж/моль.

Обращает на себя внимание близость процессов деполимеризации нанометрового слоя ПММА, адсорбированного на силохроме, при инициировании γ -излучением [1] и УФ-светом. Действительно, оба процесса характеризуются линейной зависимостью общей скорости от скорости инициирования и весьма близкими значениями энергии активации. Можно полагать поэтому, что основное различие между обоими процессами сводится лишь к механизму первичных реакций, приводящих к образованию радикалов разрыва главных цепей макромолекул, инициирующих деполимеризацию. Соответственно для фотодеполимеризации, по-видимому, справедливы основные выводы и оценки, сделанные в работе [1], в частности: радикально-цепной характер процесса с достаточно большой длиной кинетических цепей; линейный механизм обрыва кинетических цепей, обусловленный переходом в газовую фазу образующегося в результате распада макромолекулы концевого низкомолекулярного радикала; отсутствие вклада в наблюдаемую скорость деполимеризации реакций реполимеризации и передачи цепи на мономер.

Отметим сразу же, что некоторые различия в физическом состоянии образцов, использованных в настоящей работе (спрессованные из пористых зерен силохрома таблетки толщиной около 1 мм) и в работе [1] (слой порошка из пористых зерен силохрома толщиной 3 мм), существенно не отражаются на сделанных оценках и не меняют справедливости выводов.

Мы полагаем также, что указанные выше закономерности деполимеризации, установленные в работе [1] для интервала 120–180°C, сохраняются и при более низких температурах в изученном в данной работе интервале. На справедливость такого заключения указывают, в частности, сохранение единого значения $E_{\text{общ}}$ для всего изученного интервала 35–180°C, а также линейный ме-

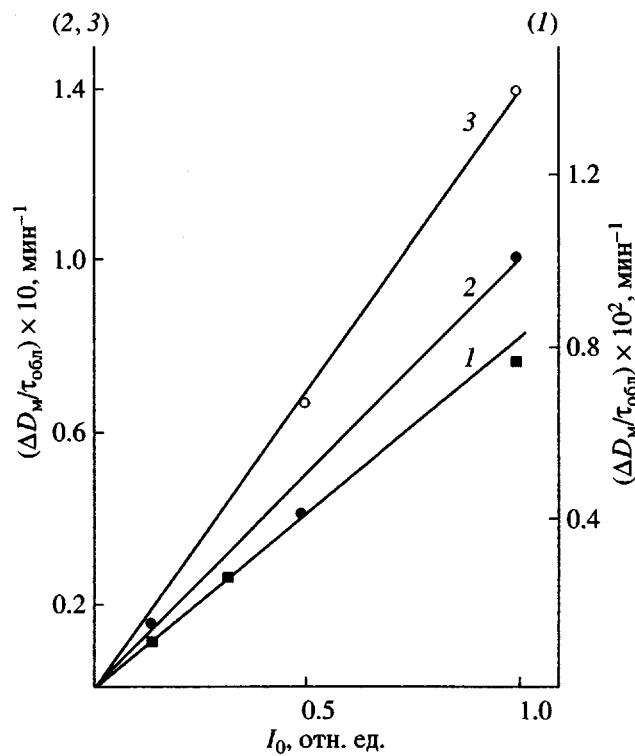


Рис. 5. Зависимость начальной скорости фотодеполимеризации ПММА на силохроме от интенсивности падающего света: $T = 50$ (1) и 150°C (2, 3); 3 – новая лампа ДРШ-500.

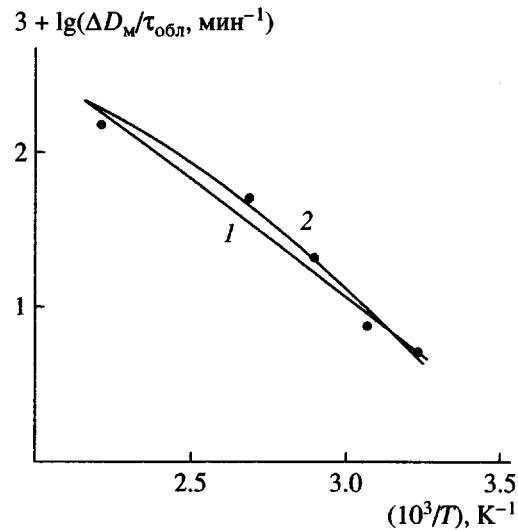


Рис. 6. Температурная зависимость начальной скорости фотодеполимеризации ПММА на силохроме. Пояснения в тексте.

ханизм обрыва цепей как при 150, так и при 50°C (рис. 5).

Анализируя вновь результаты по радиационной деполимеризации, приведенные в работе [1],

можно заключить, что при температурах 150°C и ниже разрыв главных цепей полимера, по-видимому, происходит по закону случая. На это указывает то, что при увеличении конверсии в изученном достаточно широком интервале (до 80%) не происходит сколько-нибудь существенного уменьшения приведенной скорости деполимеризации (см., например, кривые 2 и 5 на рис. 4б в работе [1]). Если бы разрыв цепей происходил избирательно вблизи концевых двойных связей, образующихся в макромолекулах при их синтезе (в результате протекания реакции диспропорционирования части растущих радикалов), то на ранних стадиях деполимеризации преимущественно распаду подвергались бы макромолекулы, содержащие двойные связи, как это имеет место при термической деструкции радикального ПММА в интервале 220–270°C [8]. После исчерпания этих макромолекул, доля которых обычно составляет 20–30% [6], приведенная скорость радиационной деполимеризации должна была бы резко падать, чего на опыте (при 150°C и ниже) не наблюдается. Можно полагать, что и при фотодеполимеризации в изученных нами условиях разрыв главных цепей происходит по закону случая.

Рассмотрим далее принятую в работе [1] приближенную общую схему деполимеризации, в соответствии с которой

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{и}} + E_{\text{д}} - E_{\text{o}},$$

где $E_{\text{общ}}$, $E_{\text{и}}$, $E_{\text{д}}$ и E_{o} – энергии активации общей скорости, скоростей инициирования, собственно деполимеризации и обрыва цепей соответственно. Эта схема, по-видимому, нуждается в уточнении. Действительно, по смыслу принятой схемы должны соблюдаться равенства $E_{\text{д}} = E_{\text{o}}$ и соответственно $E_{\text{общ}} = E_{\text{и}}$. Данные, приведенные в работе [1], позволяют проверить справедливость последнего соотношения, оценив значение $E_{\text{и}}$. В самом деле, при 150°C значение эффективного радиационно-химического выхода разрывов цепей ПММА на силохроме, отнесенного к энергии, поглощенной непосредственно адсорбированным полимером,

$G_s^* = 17.2$ [1]. В то же время по данным работы [9] при радиолизе слоя ПММА на аэросиле А-175 той же, что и в работе [1], толщины 2.8 монослоев и температуре 20°C $G_s^* = 3.4$. На силохроме с учетом различий в величине коэффициента передачи энергии r [1] при 20°C величина $G_s^* = 4.4$. Из сравнения значений G_s^* при 20 и 150°C можно оценить энергию активации разрывов главных цепей ПММА, адсорбированного на силохроме: $E_{\text{s}} = 11$ кДж/моль. Таким же должно быть и значение

$E_{\text{и}}$. Мы вынуждены заключить, что экспериментально определенное в [1] значение $E_{\text{общ}} = 31$ кДж/моль заметно выше $E_{\text{и}}$.

По нашему мнению, это расхождение является следствием неучета реакции передачи цепи на полимер, которая, вероятно, играет определенную роль в рассматриваемом процессе, что в принципе не исключалось и ранее [1]. Важно отметить, что при рассматриваемом механизме передача на полимер удлиняет кинетическую цепь деполимеризации. Соответственно более правильным является соотношение

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{и}} + E_{\text{д}} + \alpha E_{\text{п}} - E_{\text{o}},$$

где $E_{\text{п}}$ – энергия активации передачи цепи на полимер, а α – доля кинетических цепей, претерпевающих такую передачу. Если принять значение $E_{\text{п}} = 40$ кДж/моль [1], то параметр α оказывается близким к 0.5, а средняя длина кинетических цепей деполимеризации v , по-видимому, в 1.5–2 раза выше принятого в работе [1] значения $P/2 = 2.5 \times 10^2$, где P – средняя степень полимеризации использованного образца ПММА. Естественно, указанные значения v и α являются грубо оценочными величинами. Мы полагаем, что рассмотренная здесь уточненная кинетическая схема применима и к процессу фотодеполимеризации ПММА на силохроме.

Заметим, что сам параметр α должен быть функцией температуры и уменьшаться с ее ростом. Это обусловлено различной температурной зависимостью характеристических времен распада полимерной цепи τ и передачи цепи на полимер $\tau_{\text{п}}$. Действительно, с повышением температуры τ должно уменьшаться в соответствии с энергией активации собственно деполимеризации $E_{\text{д}} \approx 88$ кДж/моль [1], тогда как $\tau_{\text{п}}$ должно снижаться в соответствии с энергией активации передачи цепи на полимер $E_{\text{п}} \approx 40$ кДж/моль. Вследствие этого при повышении температуры вероятность реализации акта передачи цепи на полимер за время распада макрорадикала должна падать.

Температурная зависимость параметра α приведет к определенному отклонению зависимости $v_{\text{общ}}$ от уравнения Аррениуса, если рассматриваемый температурный интервал достаточно широк. Это, вероятно, и наблюдается в наших опытах, поскольку экспериментальные результаты по температурной зависимости $v_{\text{общ}}$ лучше описываются кривой 2, чем линейной зависимостью 1 на рис. 6.

Заметим далее, что в изученном температурном интервале деполимеризации ПММА (35–180°C) на-

ходится температура стеклования полимера в блоке $T_c = 100\text{--}105^\circ\text{C}$. Существенный интерес представляет вопрос о том, происходит ли при этой температуре сколько-нибудь резкое изменение сегментальной подвижности цепей в слое адсорбированного полимера и существует ли реально для такого слоя температурная область, аналогичная температуре стеклования. Можно полагать, что резкое изменение подвижности цепей, если бы оно имело место, должно сопровождаться существенным изменением скоростей элементарных реакций, общей скорости деполимеризации и ее температурной зависимости.

К сожалению, полученные в настоящей работе экспериментальные данные недостаточны для однозначного ответа на этот вопрос. Тем не менее можно отметить, что в исследованном интервале температур отсутствуют области резкого изменения значений $v_{\text{общ}}$ и сохраняется единая зависимость $v_{\text{общ}}$ от интенсивности падающего света. Это дает основание предположить, что в изученном нами слое ПММА толщиной около трех монослоев при $35\text{--}180^\circ\text{C}$ существенных изменений сегментальной подвижности цепей и их конформационной перестройки не происходит.

Такой вывод вполне согласуется с данными [10], полученными ранее путем прямых ИК-спектроскопических измерений, согласно которым в монослое ПММА, адсорбированного на SiO_2 , повышение температуры от 20 до 250°C не приводит к каким-либо изменениям доли связанных с поверхностью звеньев цепей p , а следовательно, и конформаций макромолекул; это обусловлено прежде всего развернутыми относительно поверхности конформациями (с высоким значением p) и кооперативным характером конформационных переходов цепей на поверхности, требующим одновременного разрушения адсорбционных связей нескольких соседних звеньев цепи [7, гл. 4]. Конформационные переходы в таких системах, по-видимому, возможны лишь при высоких температурах, значительно превышающих температуру разложения полимеров.

Отметим также, что в условиях опытов, проведенных в данной работе, во всем изученном интервале температур реакция деполимеризации, вероятно, протекает в кинетическом режиме, когда диффузия мономера, удаляющегося из системы, не влияет на скорость деполимеризации. В то же время при фотолизе ПММА в виде свободных пленок толщиной 18 мкм деполимеризация протекает в кинетическом режиме (с энергией активации $E_{\text{общ}} = 33 \text{ кДж/моль}$) лишь при температурах 165°C и выше [2]. С понижением

температуры уже в области температур около 160°C реакция переходит в режим, когда диффузия мономера из пленки начинает влиять на скорость реакции. При дальнейшем снижении температуры скорость процесса быстро уменьшается и в области стеклования и ниже становится ничтожно малой. При этом разрыв главных цепей и образование соответствующих макрорадикалов в пленке протекает достаточно эффективно. Однако основная часть образующегося в результате деполимеризации мономера участвует в реакции реполимеризации.

Температурная область перехода процесса деполимеризации в диффузионный режим зависит, конечно, от ряда условий эксперимента, но прежде всего от толщины пленок. По данным работы [4], для пленок толщиной 0.5 мкм (на кварцевой подложке) диффузия начинает влиять на скорость фотодеполимеризации при 145°C , а при 132°C и ниже реакция протекает в глубоком диффузионном режиме. При 132°C увеличение толщины пленки сверх 0.5 мкм практически не приводит к повышению скорости, отнесенной к единице поверхности пленки. При температурах ниже 120°C скорость процесса крайне мала даже для достаточно тонких пленок 0.1–1 мкм.

Приведенные здесь данные показывают, таким образом, что закономерности деполимеризации ПММА в изученных нами условиях существенно отличаются от закономерностей деполимеризации в более толстых слоях и пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брук М.А., Кондратьева М.В., Баранов А.А., Пебалк К.В., Сергеев А.М., Козлова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 256.
- Cowley P.R.E., Melville H.W. // Proc. Roy. Soc. A. 1952. V. 210. № 1103. P. 461; V. 211. № 1106. P. 320.
- MacCallum J.R., Schoff C.K. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 584. P. 2372, 2383.
- Андреев В.М., Поправко Т.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 880.
- Jellinek H.H., Wang I.C. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1965. B. 202. № 1. S. 1.
- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966. Гл. 3.

7. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
8. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашиева В.Н. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа, 1988. Гл. 3.
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.
10. Павлова Л.В., Павлов С.А., Брук М.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 940.

Photodepolymerization of Poly(methyl methacrylate) Nanolayer Adsorbed on Silochrome

M. A. Bruk, M. V. Kondrat'eva, and A. M. Sergeev

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

Abstract—Photodepolymerization of poly(methyl methacrylate)(PMMA) adsorbed on Silochrome as a 1.5–2-nm-thick layer under 240–260 nm UV irradiation was investigated in the temperature range 35–180°C. A linear dependence of the initial depolymerization rate on incident light intensity was established. It is suggested that the depolymerization proceeds in the kinetic regime (i. e., the reaction rate is independent on monomer-transport from the sample) over the entire temperature range studied. A kinetic scheme of the process is proposed consisting of following stages: photoinitiation by the main chain scission, depolymerization proper, linear termination of kinetic chains due to release of low-molecular-mass end radicals into the gas phase, as well as chain transfer to polymer with the participation of a part of degrading macroradicals.