

УДК 678.01.54+678.744

**О ПРИРОДЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА***

П. Ю. Бутягин

Разрушение полимерных материалов при механических воздействиях начинается с разрыва химических связей в макромолекулах. В настоящей работе рассмотрена кинетика механической деструкции полиметилметакрилата (ПММА) и высказано предположение о природе процесса разрыва связей. Деструкцию — разрыв связей в основной цепи полимера — наблюдали по уменьшению молекулярного веса. Процесс образования новой поверхности при диспергировании был изучен ранее адсорбционным методом [1].

Образцы полимера диспергировали в лабораторной эксцентриковой мельнице [2]. В камеру мельницы емкостью 60 см³ загружали 3 г полимера и 110 г стальных шаров; амплитуду колебаний варьировали от 5 до 2 мм. При амплитуде 5 мм интенсивность подвода механической энергии по калориметрическим данным составляла 700 кал·мин⁻¹; часть этой энергии расходовалась непроизводительно на нагревание шаров и корпуса мельницы. При водянном охлаждении температура внутри барабанов колебалась в пределах 10—30°.

Молекулярный вес вычисляли из значений характеристической вязкости растворов ПММА в бензole при 20°: $[\eta] = 5,5 \cdot 10^{-5} M^{0.76}$. Константа Хагганса при длительном диспергировании полимера оставалась неизменной. В одном из опытов молекулярный вес был измерен вискозиметрическим и эбулиоскопическим методами; результаты измерений совпали в пределах точности методов. Степень полимеризации исходного технического ПММА — $3 \cdot 10^4$, а после очистки переосаждением — $6 \cdot 10^4$. Количество разорванных связей в главной цепи полимера X оценивали по формуле $X = (6 \cdot 10^{23} / m) (P^{-1} - P_0^{-1})$ (m — молекулярный вес звена, P — степень полимеризации).

Результаты опытов с ПММА показаны на рис. 1 и в таблице. Кривые рис. 1, *a* иллюстрируют уменьшение степени полимеризации при диспергировании с различной интенсивностью подвода механической энергии (J , кал·моль⁻¹·сек⁻¹). Интенсивность прямо пропорциональна квадрату амплитуды колебаний корпуса мельницы.

В наиболее жестких условиях за 45 мин. степень полимеризации снизилась в 200 раз с $3 \cdot 10^4$ до $1,4 \cdot 10^2$. Четыре кривых рис. 1, *a* были совмещены друг с другом путем изменения масштаба по оси абсцисс. Масштабный множитель α подобран отдельно для каждой кривой. Для опытов с амплитудами 5,0, 4,1, 3,2 и 2,1 мм его значения соответственно равны 1,00, 0,55, 0,20 и 0,017. Масштабный множитель показывает, во сколько раз упала

* В экспериментальной части работы принимал участие В. И. Колбанев.

скорость деструкции при уменьшении интенсивности подвода механической энергии. После изменения масштаба по оси абсцисс с учетом значений α результаты четырех опытов без заметных систематических отклонений описываются одной общей кривой (рис. 1, б), построенной в координатах

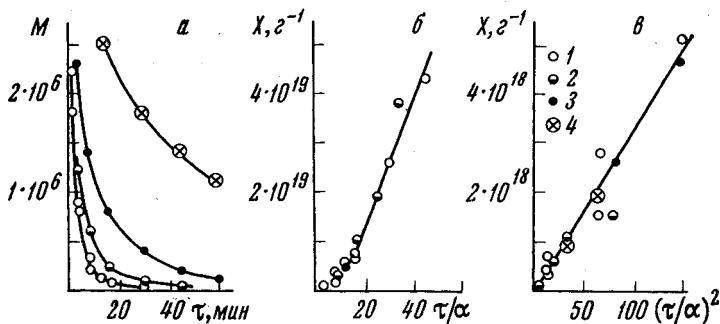


Рис. 1. Механическая деструкция полиметилметакрилата в вибрационной мельнице.

Амплитуда колебаний: 1 — 5, 2 — 4,1, 3 — 3,2, 4 — 2,1 мм
а, б, в — см. текст

$X, \tau / \alpha$. Кривую 1, б можно разбить на два участка: начальный, где скорость деструкции возрастает, и более длительный период постоянной скорости (линейный отрезок).

Рост скорости деструкции в первые моменты времени можно объяснить разрывом связей, происходящим при деформировании макромолекул в поверхностном слое полимера определенной толщины. В начале, пока диа-

Значения постоянных a , k_1 и δ для полиметилметакрилата и кварца

Полимер	$\frac{a}{\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}}$	$\frac{k_1 \delta a}{2}, \text{с}^{-1} \cdot \text{мин}^{-2}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$\delta, \text{см}$
ПММА	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Кварц	$1,7 \cdot 10^4$	$0,22 \cdot 10^{26}$	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{-6}$

П р и м е ч а н и е. При расчетах, принято, что плотность ПММА равна $1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

метр зерен велик, объем поверхностного слоя мал по сравнению с объемом всего полимера; соответственно мала и скорость деструкции. Постоянная максимальная скорость деструкции устанавливается после того, как в процессе измельчения радиус частиц уменьшается до толщины поверхностного слоя.

На начальном участке удельная поверхность (s) растет с постоянной скоростью: $s = at$. Обозначим толщину поверхностного слоя через δ , см. Тогда его относительный объем $v = \delta s$, а скорость деструкции $dX/dt = k_1 v$ или $dX/dt = k_1 a t$, откуда

$$X = \frac{k_1 \delta a}{2} t^2. \quad (1)$$

Уравнение (1) должно быть справедливо до тех пор, пока $s < \delta^{-1}$. При $s \approx \delta^{-1}$ весь объем полимера подвергается деформированию при ударах шаров и трении в слоях материала. В этих условиях скорость деструкции практически постоянна, т. е. $dX/dt = k_1$ (см. линейный участок кривой рис. 1, б).

На рис. 1, в экспериментальные данные, соответствующие начальному участку кривой деструкции, построены в координатах $X, (\tau/\alpha)^2$. Ре-

зультаты опытов хорошо согласуются с уравнением (1), что позволяет оценить толщину поверхностного слоя δ . Значения постоянных a , k_1 и δ приведены в таблице. Значение постоянной a взято из экспериментальных данных работы [1]. Для ПММА $\delta = 200 \text{ \AA}$.

Для исключения случайных ошибок, связанных со спецификой методики измерений, были проведены дополнительные опыты по изучению кине-

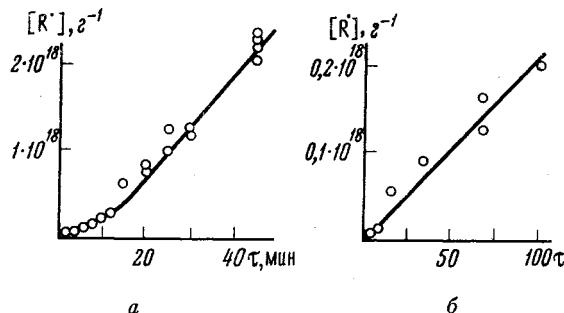


Рис. 2. Накопление свободных радикалов при диспергировании кварца в координатах $[R\cdot] - \tau$ и $[R\cdot] - \tau^2$. Амплитуда колебаний — 5 мм

тики деструкции кварца методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР возникающих свободных радикалов описаны в работе [3]. На рис. 2, а и 2, б кривые накопления свободных радикалов в кварце показаны в координатах $[R\cdot] - \tau$ и $[R\cdot] - \tau^2$. На начальном участке (рис. 2, б) образование свободных радикалов происходит по квадратичному закону (уравнение (1)), т. е. закономерности процесса остаются такими же, как и при деструкции полиметилметакрилата.

Толщина поверхностного слоя в кварце (см. таблицу) достигает 400 Å. Это значение можно сравнить с литературными данными. Ходаков и Ребиндер [4] исследовали аморфизацию кристаллического кварца в процессе диспергирования и термографическим методом оценили толщину аморфизованного слоя на поверхности частиц в 150 Å. Трудно представить аморфизацию, т. е. разрушение кристаллической решетки кварца без разрыва Si—O-связей; вероятно, поэтому изучение процесса обоими методами привело к близким значениям толщины поверхностного слоя.

Предположение о преимущественной деструкции макромолекул в поверхностных слоях было высказано и при изучении резания полимерных стекол [5].

В стационарных условиях, при равномерном подводе механической энергии ко всему объему полимера, скорость деструкции практически постоянна в широком диапазоне изменений степени полимеризации, от 10^4 до 10^2 (см. линейный участок рис. 1, б). Постоянство скорости разрыва связей было обнаружено и при анализе экспериментальных данных работ [6, 7], посвященных исследованию кинетики деструкции различных полимеров в шаровых мельницах. На рис. 3 эти данные показаны в координатах $P^{-1} - \tau$ и $X - \tau$.

Скорость деструкции может быть постоянной в том случае, когда разрыв равновероятен по всем связям основной цепи макромолекулы (исключая, по-видимому, лишь концевые участки) или, что то же, когда элементарная константа скорости деструкции прямо пропорциональна длине цепи [8]. В этом случае концентрация вероятных точек разрыва в 1 г полимера равна $C_x = 2N(P - 2P_k) / mP$, а скорость деструкции $dX / d\tau = KC_x$ или

$$\ln \left(\frac{P_0}{P} \cdot \frac{P - 2P_k}{P_0 - 2P_k} \right) = 4P_k K\tau.$$

В первом приближении, пока P_k мало по сравнению с P , имеем:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = 2K\tau \text{ или } X = \frac{2NK}{m}\tau, \quad (2)$$

где N — число Авогадро; P_k — количество концевых звеньев, не подвергающихся деструкции; K — константа скорости деструкции, сек^{-1} ; m — молекулярный вес звена.

Зная величину константы скорости деструкции, можно оценить КПД процесса: $\text{КПД} = (2KQ/J) \cdot 100 \approx 0,04\%$. (Q — энергия разрыва связи в основной цепи, кал/моль.)

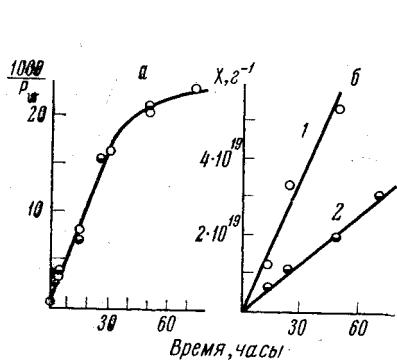


Рис. 3. Механическая деструкция:
а — целлюлозы по данным [6]; б — полистирола прямая 1 и поливинилакетата прямая 2, по данным [7]

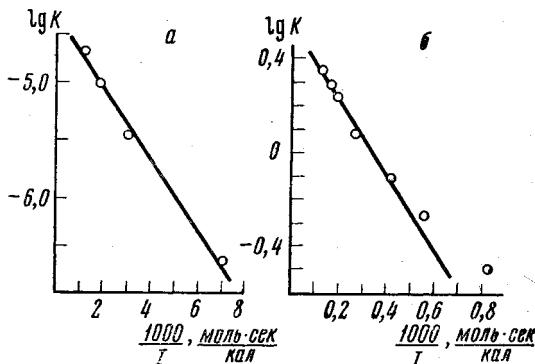


Рис. 4. Зависимость константы скорости деструкции (K) от интенсивности подвода механической энергии:
а — ПММА, б — ультразвуковая деструкция полистирола, по данным [12]

Количество подведенной механической энергии было определено калориметрическим методом и при измерениях не были учтены непроизводительные затраты энергии на нагревание шаров и корпуса мельниц; кроме того, деструкция сопровождается рекомбинацией части радикалов и истинная скорость разрыва связей, возможно, выше измеренной на опыте. Обе поправки действуют в одну сторону, и вычисленное значение КПД, по-видимому, несколько занижено.

При объяснении природы процесса разрыва связей в механически напряженных макромолекулах Журков [9] предполагает, что под действием напряжения F энергия связи Q уменьшается на величину энергии деформации εF , а константа скорости разрыва связей K увеличивается в соответствии с уравнением:

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{Q - \varepsilon F}{RT} \right), \quad (3)$$

где K_0 — константа, по порядку величины близкая к частоте колебаний ($\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; ε — коэффициент, учитывающий неоднородность распределения напряжений.

Уравнение (3) было подтверждено в многочисленных исследованиях долговременной прочности полимеров при умеренных температурах [10]. Однако при исследованиях чисто механической деструкции, скорость которой либо не зависит от температуры, либо характеризуется отрицательным температурным коэффициентом [11], уравнение (3) не оправдывается.

Можно предположить, что в этих условиях деструкция протекает через неравновесные состояния: при рассеивании упругой энергии энергия де-

Формации связей E_d превращается в тепловую энергию и выделяется на данном отрезке цепи. За время τ^* выделившаяся энергия перераспределяется между всеми связями системы. На участках цепи, обладающих избыточной колебательной энергией E_d^* константа скорости разрыва связей приближенно равна $1/\tau_0 \exp(-Q/E_d)$; здесь $\tau_0 = K_0^{-1} \approx 10^{-13}$ сек и, кроме того, предполагается, что $E_d \gg RT$. Отсюда вероятность разрыва связи за время τ^* будет $\tau^*/\tau_0 \exp(-Q/E_d)$. Значение $E_d^* = Q / (\ln \tau^* - \ln \tau_0)$ является критическим: при $E_d > E_d^*$ вероятность разрыва связи за время τ^* больше единицы.

Таким образом, существует, по-видимому, пороговое значение энергии деформации E_d^* : при $E_d > E_d^*$ деструкция макромолекул совершается в процессе превращения упругой энергии в тепловую. По своей величине энергия E_d^* , может быть значительно меньше прочности связи Q ; так, при $\tau^* = 10^2 \tau_0, E_d^* \approx 0,2Q \approx 10^4 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

При диспергировании полимеров скорость поглощения механической энергии, в первом приближении, пропорциональна интенсивности подвода ее, а скорость релаксации — среднему уровню избыточной энергии ΔE_m . В стационарных условиях скорости обоих процессов равны, т. е.

$$\gamma J - k_p \Delta E_m = 0 \text{ и } \Delta E_m = \gamma J / k_p,$$

где γ — безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность поглощения механической энергии полимером ($KPD \leq \gamma \leq 1$); k_p — константа скорости релаксации напряжений, сек^{-1} .

Механическая энергия неравномерно распределена между связями основной цепи, вид функции распределения неизвестен; если предположить, что распределение таково, что доля связей, характеризующихся энергией E_m и больше, пропорциональна $\exp(E_m/\Delta E_m)$, то константа скорости деструкции будет равна:

$$K = A \exp(E_m^*/\Delta E_m) \text{ или } K = A \exp\left(-\frac{k_p E_m^*}{\gamma J}\right), \quad (4)$$

где A — коэффициент, учитывающий скорость перераспределения механической энергии в системе; E_m^* — минимальная механическая энергия, необходимая для разрыва связи.

На рис. 4 данные по зависимости константы скорости механической деструкции от интенсивности подвода механической энергии показаны в координатах $\lg K - J^{-1}$. При диспергировании ПММА во всем диапазоне результаты эксперимента удовлетворительно согласуются с уравнением (4):

$$K_{\text{ПММА}} = 4 \cdot 10^{-5} \exp(-700/J), \text{ сек}^{-1}. \quad (5)$$

При ультразвуковой деструкции полистирола (по данным [12]):

$$K_{\text{ПС}} = 3,5 \exp(-3700/J) \text{ сек}^{-1}; \quad (6)$$

последняя формула справедлива только при $J > 2000 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$.

Для ПММА при высокой интенсивности подвода механической энергии показатель экспоненты в уравнении (4) по абсолютной величине приближается к единице, т. е. в условиях опыта $E_m^* \approx \Delta E_m$; средний уровень поглощенной механической энергии ΔE_m не может значительно превышать энергию межмолекулярного взаимодействия, которая для большинства полимеров составляет $2-5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Поэтому, можно думать, что и E_m^* вряд ли превышает $10^4 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$, а это значит, что предельная энергия деформации, вызывающей разрыв связи, в несколько раз меньше энергии связи Q .

В термических реакциях мономолекулярного распада предэкспоненциальный множитель K_0 близок к 10^3 сек^{-1} . При механической деструкции коэффициент A в уравнении (4) связан с перераспределением механической энергии и по порядку величины (для ПММА — $4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$) близок к константам скорости релаксации напряжений. Из уравнений (4) и (5)

следует $700/J = k_p E_m^*/\gamma J$, где $E_m^* \approx 10^4$ и $1 > \gamma > 10^{-3}$, т. е. $k_p \approx 10^{-1} - 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Коэффициенты уравнения (4) k_p и A , как это можно было ожидать, по порядку величины близки друг к другу.

Таким образом, гипотеза о неравновесных состояниях удовлетворительно объясняет кинетические закономерности механической деструкции, в том числе порядок величины постоянных A , k_p и E_m^* . Из этой гипотезы вытекает ряд следствий; для их проверки выполнено две серии модельных опытов: *А* и *Б*.

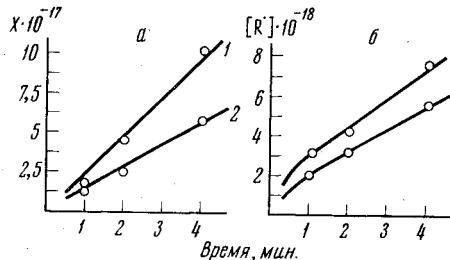


Рис. 5

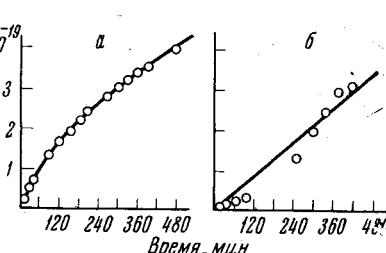


Рис. 6

Рис. 5. Механическая деструкция ПММА в вибрационной мельнице при температуре кипения азота.

Режимы измельчения: 1 — чередование 5 сек. диспергирования и 5 сек. отдыха; 2 — чередование 5 сек. диспергирования и 5 мин. отдыха; *а* — измерение молекулярного веса; *б* — увеличение концентрации свободных радикалов

Рис. 6. Образование летучих продуктов в процессе диспергирования полизобутилена (*а*) и полиформальдегида (*б*) при -78° в стеклянной микромельнице

А. Средний уровень избыточной энергии ΔE_m определяется соотношением скоростей поглощения механической энергии и релаксации напряжений. Константа скорости релаксации $k_p \approx 10^{-1} - 10^{-4}$ сек $^{-1}$, т. е. релаксация происходит за период времени, измеряемый ориентировочно, сотнями секунд. Отсюда следует, что если деструкцию периодически прерывать отдыхом такой продолжительности, то скорость разрыва связей должна резко снизиться.

На рис. 5, *а* и *б* показаны результаты опытов по измерению скорости прерывистой деструкции ПММА при температуре жидкого азота. Режим механической обработки в оп. 1 — чередование 5 сек. диспергирования с 5 сек. отдыхом, а в оп. 2 — чередование 5 сек. диспергирования с 5 мин. отдыхом. Деструкцию регистрировали двумя разными методами: по изменению молекулярного веса с последующим расчетом числа разорванных связей (рис. 5, *а*) и по увеличению концентрации свободных радикалов в порошке полимера (рис. 5, *б*, метод электронного парамагнитного резонанса, о методике измерений и природе радикалов см. в [13]). По оси абсцисс (рис. 5) указана суммарная продолжительность диспергирования; каждой точке соответствуют результаты отдельного опыта.

Увеличение продолжительности отдыха от 5 сек. до 5 мин. вызвало снижение скорости деструкции на 30—40%, что выходит далеко за пределы ошибок, связанных с возможными колебаниями температуры. Эффект установлен двумя независимыми методами измерения скорости деструкции. Аналогичные эксперименты были выполнены с ПММА при комнатной температуре и с полистиролом при температуре кипения азота; всегда при чередовании деструкции с непродолжительным отдыхом (до 10 мин.) скорость разрыва связей снижалась на 1/3 — 1/2.

Б. Колебательно-возбужденные состояния связей основной цепи макромолекулы можно обнаружить либо прямыми спектроскопическими измерениями, либо по ряду чисто химических признаков. Спектроскопические измерения будут, по-видимому, выполнены в дальнейшем; это сложная задача, требующая создания специальной аппаратуры. Из химических методов

наиболее удобны измерения скорости распада свободных радикалов, образующихся на месте разрыва связи. Разрыв колебательно возбужденных участков цепи должен сопровождаться образованием горячих макрорадикалов, обладающих большим запасом избыточной колебательной энергии; самый вероятный путь распада таких радикалов — это выделение мономерных звеньев.

Энергия активации радикальной деполимеризации для полимеров винилового ряда сравнительно велика ($16\text{--}18 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и больше), поэтому при температурах -30° и ниже чисто термической деполимеризацией можно пренебречь. Опыты проведены с полизобутиленом и полиформальдегидом, которые выбраны из-за того, что летучесть их мономеров при низких температурах достаточно велика. Полимеры диспергировали при -78° в стеклянной микромельнице, спаянной в одно целое с вакуумной измерительной системой (описание установки см. в [1]); в процессе диспергирования мономер вымораживали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Состав летучих продуктов контролировали после опыта массспектроскопическим методом. Скорость образования радикалов в условиях опыта для полизобутилена не превышала $5\cdot10^{17} \text{ г}^{-1}$ в час, а для полиформальдегида была еще меньше.

Кривая выхода мономера показана на рис. 6. При выключении мельницы образование мономера прекращалось, несмотря на то, что при -78° свободные радикалы в обоих полимерах сохраняются сутками. Количество выделившегося мономера в несколько раз превышает концентрацию радикалов в продуктах деструкции. Образование мономера при механической деструкции ПММА и др. полимеров было впервые обнаружено в работах [14, 15]. Было показано [16], что мономер выделяется при распаде радикалов со свободной валентностью в середине или на конце цепи, а также при гибели перекисных радикалов. Результаты опытов (рис. 6) при низких температурах (-78°) указывают на возможность деполимеризации в момент деструкции, когда каждый разрыв связи сопровождается выбрасыванием нескольких мономерных звеньев. По-видимому, возникающие при разрыве цепи свободные радикалы обладают избыточной колебательной энергией и выделение мономера при -78° связано с распадом таких горячих радикалов.

Впервые предположение о долгоживущих колебательно возбужденных состояниях в химии полимеров было высказано Тюдешом [17] для объяснения кинетических закономерностей радикальной полимеризации; в этом случае избыточная энергия невелика по сравнению с RT . В процессе механической деструкции вновь образующиеся концевые участки цепи обладают большим запасом избыточной энергии, который и расходуется на выброс нескольких мономерных звеньев.

Результаты модельных опытов: уменьшение скорости деструкции при прерывистом режиме процесса и факт низкотемпературной деполимеризации — подтверждают гипотезу о неравновесной природе механической деструкции полимеров.

Выводы

- При диспергировании полиметилметакрилата в условиях равномерного подвода механической энергии ко всему объему полимера скорость механической деструкции постоянна в широком диапазоне изменений степени полимеризации (от 10^4 до 10^2). Константа скорости деструкции зависит от интенсивности подвода механической энергии по закону $K = A \exp(-E_m^*/\Delta E_m)$. Предэкспоненциальный множитель (A) характеризует скорость перераспределения механической энергии и по порядку величины совпадает со скоростями релаксации напряжений (10^{-1} — 10^{-4} сек^{-1}). Величина энергии деформации, необходимой для разрыва связи («механическая энергия активации» E_m^*), не превышает $10^4 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$, т. е. в несколько раз меньше энергии связи.

2. Для объяснения природы механической деструкции высказано предположение о том, что энергия, необходимая для разрыва, накапливается на связях основной цепи макромолекулы в процессе превращения упругих деформаций в тепло. Возможность возникновения неравновесных состояний с избыточной механической и тепловой (колебательной) энергией подтверждена экспериментально.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 5, 1829, 1963.
2. М. И. Аронов, Приборы и техника эксперим., 1, 153, 1959.
3. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 140, 145, 1961.
4. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 23, 482, 1961.
5. М. П. Вершинина, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 1487, 1960.
6. Н. Грох, О. Deterg, Pleaste and Kautschuk, 7, 1862, 1962.
7. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Гостехиздат, 1961.
8. Б. В. Павлов, Высокомолек. соед., 1, 1227, 1959.
9. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
10. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1485, 1962.
11. Н. К. Барамбайм, Ж. физ. химии, 32, 1248, 1958.
12. А. А. Берлин, Б. С. Эльдефон, Высокомолек. соед., 1, 692, 1959.
13. П. Ю. Бутягин, И. В. Кобанев, В. А. Радциг, Физика твердого тела, 5, 2257, 1963.
14. В. Р. Регель, Т. М. Мусинов, О. Ф. Поздняков, Физика твердого тела, 4, 2468, 1962.
15. Н. А. Платэ, В. А. Карагин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963.
16. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 165, 103, 1965.
17. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации с точки зрения гипотезы о горячих радикалах. Изд. «Мир», 1966.

ABOUT THE NATURE OF MECHANICAL DEGRADATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

P. Yu. Butyagin

Summary

It has been studied the mode of molecular weight decrease at polymethylmethacrylate dispergation in vibromill at different intensities of mechanical energy supply. It have been determined the rate constants and the efficiency of the process. At uniform supply of mechanical energy the degradation rate is constant in wide range of molecular weights ($10^4 - 10^6$) and the rate constant (K) depends on the intensity of mechanical energy supply as $K = A \exp(-E_m^*/\Delta E_m)$. A characterizes the rate of redistribution of mechanical energy and corresponds on order to the rates of stress relaxation ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$). The energy of deformation neccesary to bond rapture («Mechanical activation energy») does not exceed $10^4 \text{ cal mol}^{-1}$ thus being several times less than the bond strength. To elucidate the nature of the mechanical degradation it is supposed that energy required for the rapture is accumulated on the bonds of the main chain of macromolecule through conversion of elastic deformation into heat. The existence of unequilibrium states rich of mechanical and thermal (vibrational) energy has been proved experimentally.