

УДК 541.64 : 539.199

АВТОИОНИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА
ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ*Закревский В. А., Пахотин В. А.*

Показано, что термофлуктуационный разрыв связей может сопровождаться отрывом электронов от макромолекул. Ионизация макромолекул рассматривается как туннельный переход электронов с локальных донорных уровней, возникающих при флуктуационном удлинении связей в макромолекулах, в глубокие ловушки. В результате макромолекулы распадаются на макроионы и свободные макрорадикалы.

При растяжении полимеров в вакууме возникает электронная эмиссия (механоэмиссия) [1–3]. В работе [3] выявлена взаимосвязь механоэмиссии с процессом деструкции макромолекул и сделан вывод о том, что термоактивационный распад напряженных химических связей происходит с отрывом электронов.

При рассмотрении механизма распада связей с отрывом электронов от макромолекул (ионизационного механизма) следует исходить из современных представлений об энергии ионизированных состояний в молекулярных органических твердых телах [4, 5] и из данных работы [6], посвященной анализу влияния теплового движения атомов на электронный спектр полимерной молекулы. В полимерах ионизация макромолекул (разделение зарядов) происходит через образование зарядовых пар — положительных макроионов и локализованных электронов, захваченных молекулами с положительным сродством к электрону или ловушками. В первом случае энергия разделения зарядов (образования ионов), согласно работам [4, 5], определяется по формуле

$$E_1 = I_{\text{газ}} - P_{e-h}(r) - A - Q(r), \quad (1)$$

где $I_{\text{газ}}$ — энергия ионизации макромолекулы в газовой фазе, $P_{e-h}(r)$ — энергия поляризации полимера парой зарядов (с учетом энергии диполь-дипольного взаимодействия), A — сродство молекулы к электрону, $Q(r)$ — энергия кулоновского взаимодействия зарядов, разделенных расстоянием r .

В случае захвата электрона ловушкой определение энергии образования зарядов при небольших расстояниях между ними представляет собой несколько более сложную задачу. При большом расстоянии между зарядами, когда можно не учитывать взаимодействие зарядов друг с другом, справедливо, очевидно, следующее выражение для энергии их образования:

$$E_2 = I_{\text{газ}} - P_h - q + V_0 \quad (2)$$

Здесь P_h — энергия поляризации полимера единичным положительным зарядом, q — глубина электронной ловушки, V_0 — уровень энергии квазивозободного электрона, рассматриваемый как дно зоны проводимости полимера.

Ловушками электронов в полимерах, так же как и в низкомолекулярных жидкостях и стеклах, являются в основном межмолекулярные по-

лости [7]. Для полимеров (в том числе и неполярных) характерно наличие (наряду с мелкими) глубоких ловушек (в дальнейшем мы будем рассматривать неполярные полимеры, полагая, что условия локализации электронов в полярных полимерах более благоприятны). Именно наличие глубоких ловушек в полимерах позволяет использовать их в качестве стабильных электретов [8–10]. Оптическая глубина ловушек, например, в ПЭ достигает 3 эв [11]. Большую глубину ловушек в неполярных полимерах можно объяснить тем, что стенки полостей состоят из дефектных участков макромолекул, содержащих благоприятно ориентированные атомные группы с большими постоянными или наведенными дипольными моментами [10]. В ПЭ и ПП это связи $C=O$, $C-O$, $O-H$, $C=C$. Как установлено в работе [12], в приповерхностных слоях пленок ПЭ и ПП концентрация связей $C=O$ и $C=C$ составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В соответствии с данными работы [13] для глубоких ловушек-полостей можно написать следующую приближенную формулу:

$$q = P_\mu + P_e^0 - E_{\mu\mu} - E_h + V_0, \quad (3)$$

где P_μ – энергия взаимодействия электрона с окружающими полостью постоянными и наведенными диполями; P_e^0 – энергия поляризации электрона вещества полимера за пределами первого слоя связей, окружающих полость; $E_{\mu\mu}$ – энергия взаимодействия диполей, находящихся в стенках полости; E_h – энергия основного состояния электрона в потенциальной яме, отсчитываемая от дна ямы.

Подставив выражение (3) в выражение (2), получим

$$E_2' = I_{\text{раз}} - P_h - P_e^0 - P_\mu + E_{\mu\mu} + E_h \quad (4)$$

Основываясь на выражении (4), можно получить и формулу для энергии разделения зарядов при малых расстояниях между ними. Для этого следует сумму $P_h + P_e^0$ заменить на $P_{e-h}^0(r)$ – энергию поляризации парой зарядов полимера с полостью – а вместо P_μ использовать энергию диполей, окружающих полость, в поле пары зарядов $P_{e-h}'(r)$. Кроме того, надо учесть энергию кулоновского взаимодействия зарядов. Тогда будем иметь

$$E_2 = I_{\text{раз}} - P_{e-h}^0(r) - P_{e-h}'(r) + E_{\mu\mu} + E_h - Q(r) \quad (5)$$

или

$$E_2 = I_{\text{раз}} - q_{e-h} + V_0 - Q(r), \quad (6)$$

если

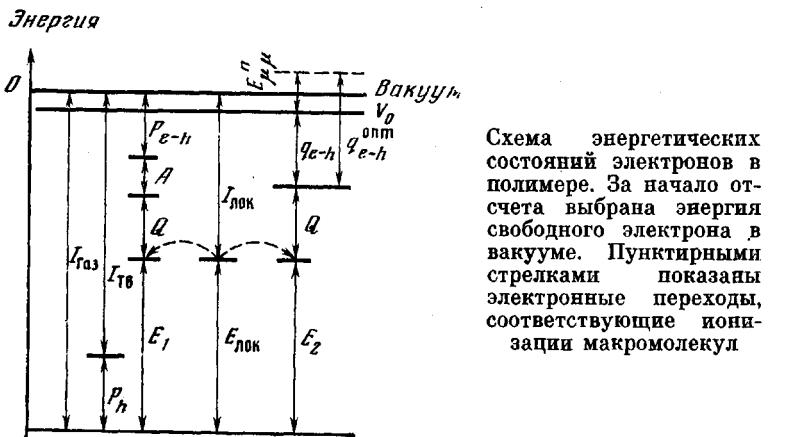
$$P_{e-h}^0(r) + P_{e-h}'(r) - E_{\mu\mu} - E_h = q_{e-h} - V_0$$

Здесь q_{e-h} имеет смысл глубины ловушки для электрона, взаимодействующего с положительным ионом. Строго говоря, при переходе от выражения (4) к выражению (5) необходимо было учесть еще изменения в величинах $E_{\mu\mu}$ (из-за отличия в ориентации диполей в поле пары зарядов по сравнению с ориентацией их в поле единичного отрицательного заряда) и E_h (вследствие изменения формы потенциальной ямы). Однако эти изменения, по всей видимости, невелики и поэтому не были учтены.

Обратимся теперь к данным работы [6]. В этой работе показано, что при флюктуационном удлинении одной из связей полимерной цепочки возникает (отщепляется от верха заполненной зоны) локальный электронный уровень, положение которого зависит от величины деформации связи. Отщепление уровня означает понижение энергии ионизации макромолекулы от $I_{\text{раз}}$ до $I_{\text{лок}}$. Ясно, что при том достаточно большом удлинении связи, когда величина отщепления локального уровня $E_{\text{лок}}$ будет равна E , или E_2 , может произойти автоионизация макромолекулы – переход между двумя локальными состояниями (рис. 1). Если энергии локальных уровней одинаковы, переход между ними происходит безактивационно по туннельному механизму. Обычно принимается, что максимальная деформация связи до разрыва составляет $\sim 100\%$. Как следует из данных ра-

боты [6] (рисунок, кривая 1), при удлинении связи в 2 раза величина отщепления локального уровня $\sim 0,5I_{\text{раз}}$. Следовательно, ионизация макромолекулы при достаточно большом термофлуктуационном удлинении одной из ее связей возможна, если $E_{1,2} \leq 0,5I_{\text{раз}}$ (рис. 1). Вероятность значительных, близких к двукратным, удлинений связей повышается при нагружении полимера.

Оценим величины E_1 и E_2 . Энергии ионизации изолированных полимерных молекул неизвестны. Однако для ряда полимеров величину $I_{\text{раз}}$ можно получить из данных для соответствующих олигомеров. Известно, например, что энергия ионизации нормальных алканов уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле и для $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ составляет 9,6 эв, в то время как для этана она равна 11,5 эв [14]. Исходя из этого, можно положить для ПЭ $I_{\text{раз}} \approx 9,0$ эв. Энергия поляризации полиме-



ров единичным зарядом $P \approx 1,5-2,0$ эв [15, 16], причем $P_e = P_h = P$. Вследствие взаимного ослабления полей разноименных зарядов $P_{e-h} < 2P$. Примем, что в полимерах, так же как и в органических молекулярных кристаллах [5], $P_{e-h} \geq P$ при $r \geq 7 \text{ \AA}$, так что $P_{e-h}(r=7 \text{ \AA}) \approx P \approx 1,8$ эв.

Нам неизвестны конкретные данные о величине сродства к электрону полимерных молекул. Полагают, что положительным сродством к электрону обладают макромолекулы, содержащие атомные группы, соответствующие алкилгалогенидам, ароматическим соединениям, кетонам [9], эфирам [17], поскольку они способны захватывать электроны. Если макромолекулы не обладают положительным сродством к электрону, как это имеет место, например, в полиолефинах, под A в формуле (1) следует понимать сродство к электрону молекул примесей или свободных макро-радикалов. Сродство к электрону органических молекул и свободных радикалов $\sim 1,0$ эв [14]. При $r=7 \text{ \AA}$ $Q(r)=e^2/r=2,1$ эв. Таким образом, для ПЭ $E_1 \approx 4,1$ эв $< 0,5I_{\text{раз}}$.

Для оценки E_2 , как следует из формулы (6), необходимо знать глубину ловушек и положение уровня V_0 . В литературе нет сведений о величине q_{e-h} . Сравним поэтому величину q_{e-h} и q . Для этого сопоставим $P_{e-h}^0(r)$ и $P_\mu'(r)$ соответственно с P_e^0 и P_μ . На основании сделанных выше замечаний о величине $P_{e-h}(r)$ следует принять, что $P_{e-h}^0(r) \geq P_e^0$ при $r \geq 7 \text{ \AA}$. При $r \geq 7 \text{ \AA}$ напряженность электрического поля, создаваемого парой точечных зарядов в первом слое связей, окружающих полость, т. е. на расстояниях от центра полости, меньших $2,5 \text{ \AA}$, в среднем мало отличается от напряженности поля одиночного заряда. Примем поэтому, что $P_\mu \approx P_\mu'(r)$. Следовательно, $q_{e-h} \geq q$ при $r \geq 7 \text{ \AA}$.

Термическая глубина ловушек q отличается от измеряемой экспериментально оптической глубины $q_{\text{опт}}$ на величину так называемой энергии

реорганизации среды. В неполярных полимерах это энергия взаимодействия постоянных диполей в стенках полости $E_{\text{дп}}^n$. Электронный переход под действием света из основного состояния ловушки в состояние проводимости происходит в соответствии с принципом Франка – Кондона без разориентации диполей. Если принять, как это часто делается, что точечные диполи находятся в вершинах тетраэдра и направлены к его центру, то при расстоянии от центра тетраэдра до его вершины, равном 2,3 Å, и величине дипольного момента 2,7D (дипольный момент связи C=O) энергия диполь-дипольного отталкивания $\sim 0,9 \text{ эв}$. Следовательно, в ПЭ $q = q_{\text{опт}} - E_{\text{дп}}^n = 3,0 - 0,9 = 2,1 \text{ эв}$. Это, по-видимому, максимальная глубина ловушек в неполярных полимерах, обусловленная наличием вокруг полости дипольной шубы. Примерно такую же глубину имеют ловушки в полярных веществах, например в спиртах [13]. В чистых же углеводородах глубина ловушек $< 1 \text{ эв}$.

Положение уровня V_0 в полимерах неизвестно. В чистых жидких углеводородах уровень V_0 лежит ниже уровня вакуума на несколько десятых электроновольт. Например, в триметилпентане при комнатной температуре $V_0 = -0,6 \text{ эв}$ [18]. Будем считать, что и в неполярных полимерах $V_0 = -0,6 \text{ эв}$. Тогда получим, что для ПЭ $E_2 \approx 4,2 \text{ эв} < 0,5 I_{\text{рас}}$.

Таким образом, в обоих рассмотренных случаях возможна автоионизация макромолекул в результате резкого удлинения связей под действием термофлуктуаций. Отметим, что расстояние туннельного переноса электрона (оценка по приближенной формуле (3) работы [19]) $\sim 6 \text{ Å}$, что близко к расстоянию между зарядами, использовавшемуся выше при определении энергии поляризации и кулоновской энергии, дающих вклады в $E_{1,2}$.

Потеря макромолекулой электрона снижает ее сопротивление разрыву. Энергия разрыва связи C–C, например, в ионе этана $C_2H_6^+$ составляет 1,9, а в молекуле этана 3,6 эв [20]. Ионизированная макромолекула распадается по схеме $(A-B)^+ \rightarrow A^+ + B^-$ (σ – механическое напряжение, T – температура). Следовательно, наряду с распадом молекул на свободные радикалы (гомолитический механизм разрыва ковалентных химических связей) и ионы (гетеролитический механизм) в конденсированной фазе возможен распад молекул на ион и радикал (ионизационный механизм).

Вследствие сокращения оборванных концов макромолекул в нагруженном полимере положительный ион удаляется от локализованного электрона. Далее при деформировании полимера происходит разрушение структурных ловушек электронов, в результате чего электроны переходят на уровень V_0 , с которого они могут выходить в вакуум. Таким образом, при деформировании полимеров в вакууме возникает механоэмиссия.

Ионизацией макромолекул, вероятно, объясняется также хорошо известный эффект заряжения полимеров при их деформировании.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
21 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, 151, 130, 1963.
2. В. А. Закревский, В. А. Пахотин, Высокомолек. соед., А17, 568, 1975.
3. В. А. Закревский, В. А. Пахотин, Физика твердого тела, 20, 371, 1978.
4. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1957, 5001.
5. Э. А. Силиньш, Электронные состояния органических молекулярных кристаллов, «Зинатне», 1978, стр. 29, 68.
6. А. И. Губанов, Механика полимеров, 1978, 771.
7. Р. Патридж, В. сб. Радиационная химия макромолекул, под ред. М. Доула, Атомиздат, 1978, стр. 176.
8. М. Э. Борисова, С. Н. Койков, В. А. Парибок, В. А. Фомин, Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», т. II, Ленинград, 1973, стр. 149.
9. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976, стр. 140.

10. В. А. Закревский, В. А. Пахотин, В. А. Фомин, Высокомолек. соед., *B18*, 710, 1976.
11. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, *35*, 1161, 1966.
12. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомолек. соед., *A15*, 1909, 1973.
13. K. Fueki, D.-F. Feng, L. Kevan, J. Amer. Chem. Soc., *95*, 1398, 1973.
14. Л. В. Гуревич, Г. В. Каракенцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», 1974, стр. 65, 230, 239.
15. Ф. И. Вилесов, А. А. Загрубский, Д. А. Сухов, Физика твердого тела, *11*, 3409, 1969.
16. H. J. Wintl. Photochemistry and Photobiology, *3*, 249, 1964.
17. Ф. Уильямс, В сб. Радиационная химия макромолекул, под ред. М. Доула, Атомиздат, 1978, стр. 11.
18. S. Noda, H. Yoshida, J. Chem. Phys., *69*, 1124, 1978.
19. А. И. Михайлов, Докл. АН СССР, *197*, 136, 1971.
20. Р. Джонстон, Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, «Мир», 1975, стр. 96.

**AUTOIONIZATION MECHANISM OF THE RUPTURE
OF CHEMICAL BONDS IN MACROMOLECULES**

Zakrevskii V. A., Pakhotin V. A.

S u m m a r y

It has been shown that the thermofluctuation rupture of bonds can be accompanied by the electrons elimination. The ionization of macromolecules is considered as the tunnel transition of electrons from local donor levels appearing at the fluctuation bonds elongation in macromolecules into deep traps. As a result macromolecules decay up to macroions and free macroradicals.
