

**МЕХАНИЗМ «СБРАСЫВАНИЯ» АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРОВ**

Зархин Л. С., Бурштейн К. Я.

В настоящее время механическое разрушение полимеров на молекулярном уровне [1] рассматривают как термофлуктуационный разрыв растянутых макромолекул. Процессам, происходящим после акта разрыва, не уделяется должного внимания.

Для ряда полимеров проведено сравнение составов продуктов механодеструкции и термодеструкции [2, 3], в результате которого выявлен ряд специфических особенностей механического разрушения. Неожиданным явилось обнаружение среди продуктов механодеструкции значительного количества атомарного водорода [3]. Однако механизм его образования до сих пор оставался неясен.

Известно, что при высоких температурах в газовой фазе происходит диссоциация свободных радикалов по связи $C_\beta-H$



причем для алкильных радикалов (этил, пропил, *n*-бутил) энергия активации этой реакции составляет всего 150 кДж/моль [4]. Таким образом, если предположить даже кратковременную ($\sim 10^{-14}$ с) локализацию значительной (свыше 150 кДж/моль) колебательной энергии на связях $C_\beta-H$, то их диссоциация неизбежна.

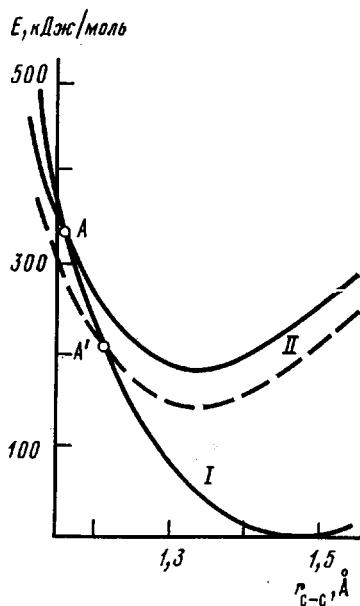
В том, что такая локализация возможна, убеждают модельные эксперименты, проведенные различными авторами [5–7] методом молекулярной динамики на ЭВМ. В этих работах исследовали разрыв и последующее дробление растянутой одномерной цепочки ангармонически связанных атомов. Показано, что первоначально запасенная равномерно по цепи упругая энергия, переходя в кинетическую энергию атомов, перераспределяется вдоль цепочки неравномерно. Одни связи испытывают растяжение вплоть до разрыва, а другие сжимаются до энергий 480–680 кДж/моль [7, 8].

В связи с последним обстоятельством разумно предположить, что столь сильное сжатие связи $C_\alpha-C_\beta$ в образовавшемся после разрыва макромолекулы радикале может облегчить его диссоциацию по боковой связи $C_\beta-H$, так как длина сжимаемой одиночной связи $C_\alpha-C_\beta$ может стать равной или даже короче длины двойной связи $C=C$.

Ниже приводятся результаты квантовомеханического расчета для соответствующих состояний алкильного радикала и образовавшегося после его диссоциации по связи $C_\beta-H$ олефина. Все расчеты были проведены методом MINDO/3 [9]. При вычислении полной энергии радикала использовался «полуэлектронный метод» Дьюара [10].

На рисунке представлены рассчитанные зависимости полной энергии $RCH_2 - CH_2 \cdot$ (I) и $RCH=CH_2 + H^\cdot$ (II) от межатомного расстояния $C_\alpha-C_\beta$ (сплошные линии для $R=CH_3$). Аналогичные расчеты с $R=C_3H_7$ привели к близким результатам. Разность минимальных энергий для радикала I и системы II соответствует энергии разрыва связи $C_\beta-H$ в радикале I. Эта величина из нашего расчета составляет ~ 188 кДж/моль, что на ~ 42 кДж/моль больше экспериментальной. Поэтому для получения более достоверных количественных данных мы скорректировали результаты расчетов на эту величину расхождения с экспериментом (штриховая кривая).

Из приведенных на рисунке данных видно, что при сжатии связи $C_\alpha-C_\beta$ имеет место пересечение потенциальных кривых для радикала I и системы II в точке A' . Наличие этого пересечения связано с тем, что минимумы на кривых для I и II сильно сдвинуты относительно друг друга (почти на



Зависимость полной энергии E радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ от длины связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ (I) и системы $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2+\text{H}\cdot$ от длины двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи (II). Пояснения в тексте

В заключение следует отметить, что предлагаемый в настоящей работе механизм «сбрасывания» атомарного водорода при механическом разрушении полимеров, безусловно, имеет более общий характер и приводит к разрыву связей C_β с любой боковой группой.

ЛИТЕРАТУРА

- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В., Глаголева Ю. А. В кн.: Материалы I Всес. конф. по масс-спектрометрии. Л., 1972, с. 198.
- Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Нечволоводова Е. М., Поздняков О. Ф., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Пулатов А. А., Ениколопян Н. С., Амелин А. В. В кн.: Тез. VII Всес. совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978, с. 307.
- Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970, с. 167, 173, 177.
- Toda M., Hirota R., Satsuma J. Suppl. Progr. Theor. Phys., 1976, № 59, p. 148.
- Мелькер А. И., Михайлин А. И., Кузнецова Т. Е. Механика композитных материалов, 1979, № 4, с. 720.
- Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И. В кн.: Тез. VIII Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: Моск. лесотехнический ин-т, 1981.
- Grigoryan G. A., Zarchin L. S., Manevich L. I. 12th Europhysics Conference on Macromolecular Physics «Molecular Mobility in Polymer Systems». Leipzig: Europ. Phys. Soc., 1981.
- Bingham R. C., Dewar M. I. S., Lo D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 6, p. 1285.
- Dewar M. I. S., Hashmall I. A., Venier C. G. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 8, p. 1953.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI.1981

$0,25 \text{ \AA}$), а различие в минимальных энергиях I и II, которое равно энергии разрыва связи $\text{C}_\beta-\text{H}$ в радикале I, мало.

На основании факта пересечения кривых для радикала I и системы II можно предложить следующий механизм сбрасывания атомарного водорода при механическом разрушении полимеров. Сразу после разрыва макромолекулы образуются концевые макрорадикалы с сильно растянутыми у свободного конца (фактически до энергий, близких к энергии диссоциации, т. е. до ~ 340 кДж/моль) $\text{C}-\text{C}$ -связями. Первой начинает сжиматься концевая связь $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$. При этом длина ее может стать настолько меньше своей равновесной величины ($\sim 1,47 \text{ \AA}$ для радикала I), что в точке A' энергетически выгодной станет диссоциация радикала I по одной из двух связей $\text{C}_\beta-\text{H}$ и образование двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи. Как следует из рисунка для сжатия связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ до $1,22 \text{ \AA}$ (точка A'), требуется всего 193 кДж/моль, что меньше упругой энергии растяжения (~ 340 кДж/моль), запасенной на этой связи. Следовательно, такие сжатия легко достижимы.

В заключение следует отметить, что предлагаемый в настоящей работе ме-