

УДК 541.64:535.3:539.3

## МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2002 г. Л. С. Зархин

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.  
Принята в печать 25.04.2002 г.

Экспериментально обнаружено кратковременное свечение, возникающее в момент механического разрушения ПММА в условиях высокого вакуума. Кинетика механолюминесценции состоит из двух разделенных во времени стадий: первая связана с распространением магистральной трещины с субзвуковой скоростью, вторая – с растрескиванием быстро остивающей свежеобразованной поверхности разрушения при ее стекловании. Синхронность вспышек механолюминесценции с процессами образования и распространения трещин позволяет предположить, что она обусловлена исключительно разрывами полимерных цепей и, следовательно, может быть использована в качестве метода контроля за образованием и ростом хрупких трещин в полимерах. Ответственной за люминесценцию ПММА является карбонильная группа полимерного звена. Спектральное и кинетическое исследование фотолюминесценции ПММА обнаруживает существование как флуоресцентной, так и фосфоресцентной компонент свечения; однако временные характеристики механолюминесценции свидетельствуют о ее исключительно флуоресцентной природе.

### ВВЕДЕНИЕ

Механическое разрушение твердых тел любой природы представляет собой сложный физико-химический процесс, который сопровождается такими явлениями, как эмиссия атомов [1–5], молекул [6–11], ионов [12, 13], электронов [14–16], а также излучением в ультрафиолетовом и видимом [17–27], инфракрасном [28–30] и радиочастотном [31–33] диапазонах и т.д. Выяснение механизма каждого из этих явлений в отдельности и их взаимосвязи может дать ключ к пониманию последовательности элементарных событий, происходящих на атомно-молекулярном уровне и лежащих в основе процесса разрушения материала.

Излучение в УФ- и видимой областях спектра сопровождает механическое разрушение твердых материалов разной природы: щелочногалоидных кристаллов [17], кварца [18, 19], полимеров [20–25], композитов [26], металлов [27] и т.д. Наблюдаемое свечение разные авторы называют либо триболюминесценцией [17, 18], либо механолюминесценцией [23, 27, 34], либо эмиссией фотонов [24, 25]. К этому типу явлений следует, по-видимому, отнести и свечение, сопровождающее растрескивание веществ различной природы

в процессе их быстрого затвердевания (закалки) – так называемую криолюминесценцию [35] и кристаллолюминесценцию [17, 36].

Механолюминесценцию полимеров исследовали в различных условиях: при измельчении в мельнице в атмосфере разных газов в широком диапазоне давлений ( $10^{-3}$ – $10^3$  мм рт.ст.) [20–22], при одноосном [21–23] и двуосном [21, 22] растяжении пленок и моноволокон на воздухе [21–23] при давлениях 760, 10, 1,  $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  мм рт. ст., в атмосфере гелия, в прозрачных жидкостях (воде и силиконовом масле [23]), при истирании полимера о сталь на воздухе [34], а также при разрыве пленок из полимерных композитов [26]. Механолюминесценцию ПММА исследовали в работах [21, 22, 34]. При обсуждении природы свечения в качестве возможных причин механолюминесценции полимеров рассматривали следующие механизмы образования возбужденных электронных состояний: электрический газовый разряд [22, 23]; рекомбинация зарядов [22, 23]; рекомбинация радикалов [21–23]; непосредственный (“прямой”) переход части упругой энергии, запасенной в разрываемой полимерной цепи, в энергию ее электронного возбуждения [34]; переход части упругой энергии, запасенной в разрываемой полимерной цепи, после ее разрыва в энергию колебательного

E-mail: iranice@mail.ru (Зархин Лев Семенович).

возбуждения и последующая конверсия колебательного возбуждения в электронное [23]. Из перечисленных механизмов механолюминесценции только два последних непосредственно связаны с элементарным актом механического разрушения полимера – разрывом полимерной цепи; остальные механизмы относятся к вторичным реакциям между продуктами последующей деструкции разорванной макромолекулы: радикалами, ионами и электронами. На возможность существования канала электронного возбуждения при механическом разрыве макромолекул ПММА указывают экспериментальные результаты по механолюминесценции данного полимера, сопровождающей его измельчение в мельнице [21, 22] и истирание о сталь [34]. Однако процессы измельчения и трения о сталь не эквивалентны чисто механическому разрушению, так как определяющую роль в этих случаях могут играть процессы, протекающие на границе раздела полимер–металл, и электрический газовый разряд.

В настоящей работе сделана попытка экспериментально исследовать с помощью метода механолюминесценции канал превращения упругой энергии, запасенной в разрываемой (или уже разорванной) полимерной цепи, в энергию электронного возбуждения разрываемой (или уже разорванной) макромолекулы или продуктов ее последующей деструкции. Для решения этой задачи необходимо было поставить такой эксперимент, в котором бы преобладал именно этот механизм, и, по возможности, исключались бы другие механизмы возбуждения механолюминесценции. При этом необходимо было обеспечить соблюдение ряда условий: полимер должен иметь хромофорные группы; во время эксперимента должен происходить интенсивный разрыв полимерных цепей; должно быть полностью исключено развитие электрического газового разряда.

С целью выполнения этих условий в качестве объекта исследования был выбран ПММА, в каждом звене полимерной цепи которого имеется карбонильная группа, являющаяся хромофором, т. е. центром возможного электронного возбуждения. Кроме того, процесс механического разрушения именно этого полимера наиболее изучен такими прямыми физическими методами, как динамическая масс-спектрометрия и эмиссионная спектроскопия в ИК-, видимой и УФ-областях спектра. В качестве исследуемой стадии механического разрушения полимера была выбрана заключительная стадия роста магистральной трещины с субзвуковой скоростью, во время которой интенсивность разрывов полимерных цепей максимальна и составляет порядка  $10^{18}$  цепей/с.

Для исключения газоразрядных явлений при механическом разрушении полимера разрыв образца наиболее целесообразно было производить в условиях высокого вакуума, при которых электрический газовый разряд вообще не развивается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и оборудование*

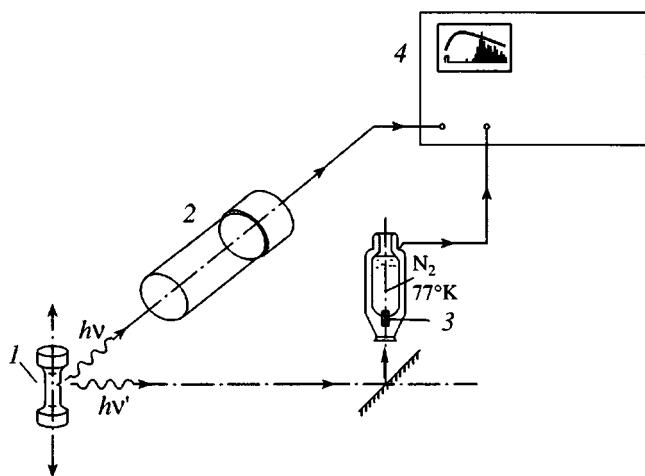
Объектами исследования служили неочищенный промышленный ПММА (оргстекло) и промышленный ПММА, очищенный от летучих примесей (мономера, воды и т. д.) вакуумной сушкой при 130–145°C; метилметакрилат (ММА), очищенный по методике [37]. Степень чистоты MMA определяли с помощью хроматомасс-спектрометра MS-5988. Количество обнаруженных примесей не превышало 0.2 мас.%, причем они не содержали хромофорных групп. Образцы, используемые в экспериментах с механическим разрушением, имели форму гантели с рабочей частью диаметром 5 и длиной 10 мм; образцы изготавливали из промышленного оргстекла. Локализация места разрыва гантели достигалась нанесением в середине ее рабочей части надреза. Для получения спектров фотolumинесценции ПММА использовали образцы с размерами  $10 \times 10 \times 40$  мм,  $12 \times 12 \times 40$  мм и  $30 \times 30 \times 30$  мм, а для жидкого MMA применяли стандартную кварцевую кювету  $10 \times 10$  мм.

Спектры фотolumинесценции ПММА и MMA регистрировали на спектрофлуорофотометре "Shimadzu RF-5000" и люминесцентном спектрометре "Perkin Elmer LS 50B" при комнатной температуре.

Спектры фосфоресценции записывали на люминесцентном спектрометре "Perkin-Elmer LS 50B" в режиме "Phosphorescence", а спектры флуоресценции получали в результате вычитания спектра фосфоресценции из спектра фотolumинесценции, снятого при той же длине волны возбуждающего света в режиме "Fluorescence".

Кинетику флуоресценции исследовали на установке, описанной в работе [38], а кинетику фосфоресценции – на люминесцентном спектрометре "Perkin-Elmer LS 50B".

Для проведения экспериментов по регистрации люминесценции, сопровождающей механическое разрушение полимерного материала, была создана установка, схема которой изображена на рис. 1. Образец полимера в форме гантели разрывали в специальном приспособлении, находящемся в вакуумной камере. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и в условиях высокого вакуума ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт.ст.) для исключения вклада в механолюминесценцию ПММА свечения, связан-



**Рис. 1.** Схема установки для регистрации излучений в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, испускаемых растущей трещиной и свежеобразованной поверхностью разрушения: 1 – образец, 2 – детектор излучения в УФ- и видимой областях спектра, 3 – детектор ИК-излучения, 4 – двухлучевой осциллограф С1-74.

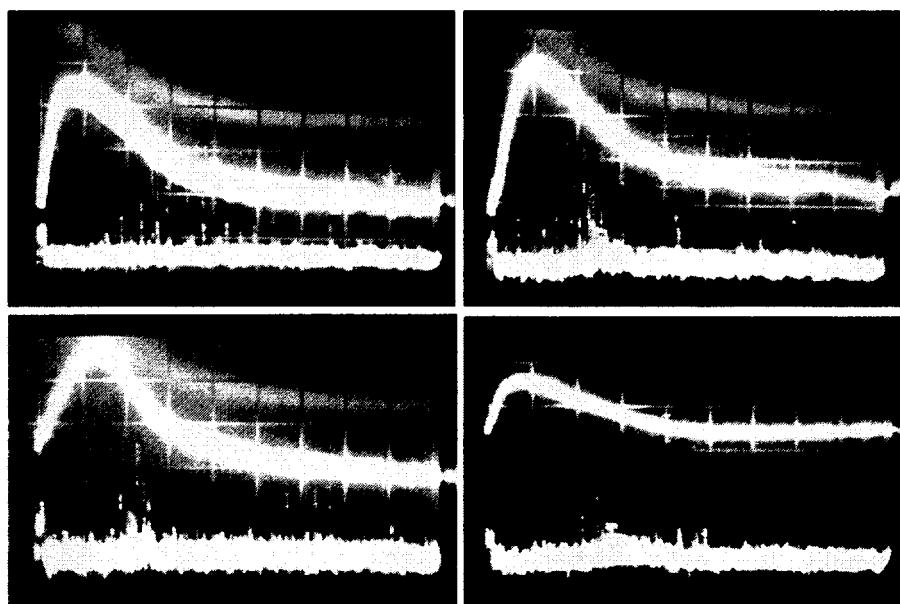
ного с электрическим газовым разрядом в воздухе. Место разрыва, заданное специально нанесенным в середине рабочей части образца надрезом, во время эксперимента находилось на пересечении двух оптических осей установки. Вдоль одной оптической оси располагалась система детектирования излучения в УФ- и видимой областях спектра, а вдоль другой – система детектирования ИК-излуче-

ния, которое было использовано для синхронизации регистрируемого оптического излучения непосредственно с моментом разрыва образца. Выбор такого способа синхронизации основывался на результатах работы [28], в которой было показано, что передний фронт импульса ИК-излучения строго соответствует моменту разрыва, точнее – стадии рассечения образца магистральной трещиной, движущейся с субзвуковой скоростью.

В качестве детектора излучения в УФ- и видимой областях спектра использовали фотоумножитель ФЭУ-87 с областью спектральной чувствительности 200–600 нм, детектором ИК-излучения служил полупроводниковый фоторезистор на основе сплава Ge–Au, охлажденный до температуры 77 К. Постоянная времени канала детектирования излучения в УФ- и видимой областях спектра составляла 20 нс, а канала детектирования ИК-излучения – 1 мкс. Регистрацию обоих видов излучения производили на двухлучевом осциллографе С1-74. Осциллограммы фотографировали с экрана осциллографа.

#### Результаты измерений

На рис. 2 для четырех разных образцов ПММА представлены осциллограммы ИК-излучения (верхний луч) и механолюминесценции в УФ- и видимой областях спектра (нижний луч), типичные для момента разрыва и последующего периода времени. Данные по четырем разным образцам при-



**Рис. 2.** Осциллограммы излучений, возникающих в момент разрыва для четырех образцов ПММА. Верхний луч – ИК-излучение, нижний луч – механолюминесценция в УФ- и видимой областях спектра. Масштаб шкал времен – 50 мкс/деление.

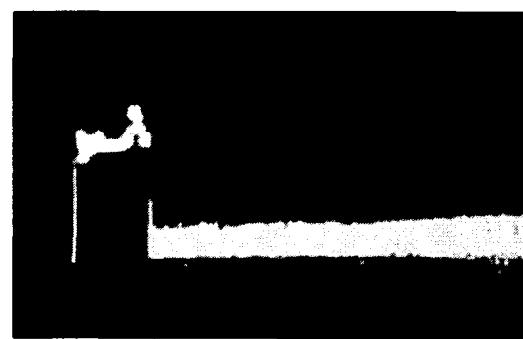
ведены для лучшей иллюстрации разброса амплитуд отдельных импульсов механолюминесценции. Из вида осцилограмм следует, что характерной особенностью кинетики механолюминесценции ПММА (нижний луч) является наличие двух четко разделенных во времени стадий. Первая стадия имеет вид короткого прямоугольного импульса, передний фронт которого синхронен с началом импульса ИК-излучения (верхний луч) и соответствует началу разрыва образца. Между первой и второй стадиями механолюминесценции в течение нескольких десятков микросекунд наблюдается "темный" период. Вторая стадия начинается лишь спустя десятки микросекунд после первой и имеет вид хаотичной последовательности кратковременных одиночных импульсов разной амплитуды. Частота следования и амплитуда импульсов во времени нарастают и проходят через максимум спустя ~100 мкс после разрыва образца, а затем наблюдается затухание свечения в течение сотен микросекунд.

Рассмотрим постадийно кинетику механолюминесценции ПММА.

На рис. 3 представлены осцилограммы первой стадии кинетики механолюминесценции, сопровождающей разрыв двух разных образцов ПММА. Как видно, первая стадия действительно имеет вид прямоугольного импульса, длительность которого составляет ~7 мкс (для верхней осцилограммы) и ~9.4 мкс (для нижней) и соответствует стадии разрыва образца, точнее, стадии рассечения образца магистральной трещиной, движущейся с субзвуковой скоростью. Важной особенностью прямоугольных импульсов свечения является наличие у них крутых фронтов (переднего и заднего), длительность которых не превышает 0.1 мкс.

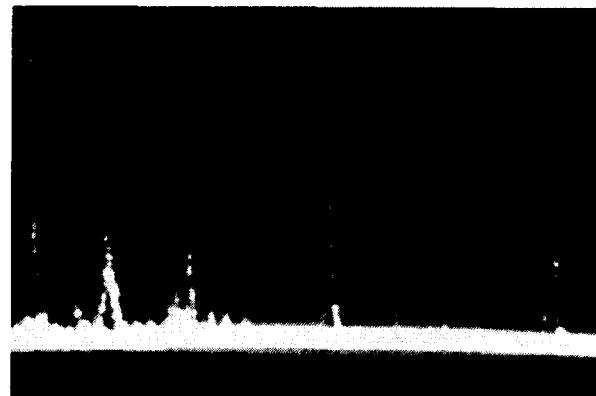
На рис. 4 показан фрагмент осцилограммы второй стадии кинетики механолюминесценции. Как следует из осцилограммы, длительность одиночных импульсов не превышает 0.1 мкс. Многие импульсы возникают почти одновременно, образуя пакет импульсов, амплитуды которых суммируются.

К сожалению, из-за низкой интенсивности и кратковременности исследуемой в настоящей работе механолюминесценции ПММА получить ее спектр на имеющейся аппаратуре оказалось невозможно. Литературных данных о спектрах люминесценции ПММА очень мало, а о люминесценции MMA – нет вообще. Основываясь на литературных данных о фотолюминесценции карбонилсодержащих низкомолекулярных органических соединений (альдегидов, кетонов и акролеина)



0 20 40  
Время, мкс

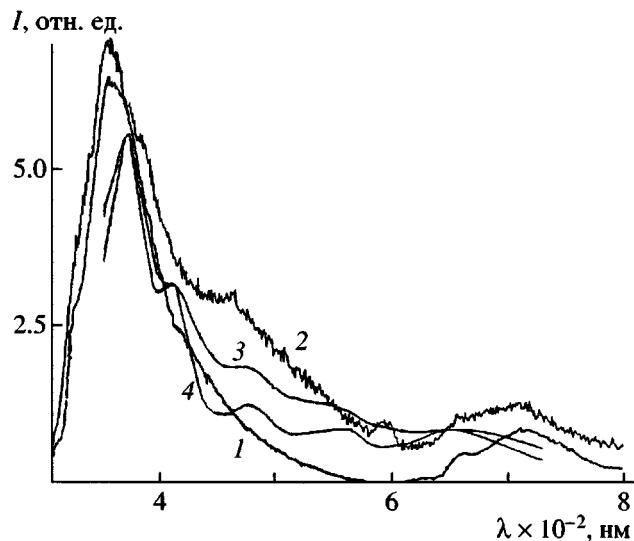
Рис. 3. Осцилограммы первой стадии кинетики механолюминесценции для двух образцов ПММА.



100 140 180  
Время, мкс

Рис. 4. Фрагмент осцилограммы второй стадии кинетики механолюминесценции ПММА.

[39–43], можно предположить, что и такие карбонилсодержащие соединения, как ПММА и MMA, могут флуоресцировать и фосфоресцировать. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе были получены спектры фотолюминесценции как MMA, так и ПММА.



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции ММА (1) и ПММА (2).  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм, температура комнатная. 3 и 4 – спектры фотолюминесценции и механолюминесценции соответственно, полученные в экспериментах с трением ПММА о сталь (по данным работы [34]).

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции ММА и ПММА (кривые 1 и 2 соответственно), зарегистрированные на спектрофлуорофотометре "Shimadzu RF-5000" при длине волны возбуждающего излучения 300 нм. Спектры мономера и полимера качественно подобны и занимают широкий спектральный диапазон – от 310 до 800 нм. Наиболее интенсивные коротковолновые части спектров (310–410 нм) и положение максимумов (~360 нм) у ММА и ПММА практически совпадают. В длинноволновой области спектров (410–570 нм) наблюдаются заметные различия: интенсивность люминесценции ММА с увеличением длины волны быстро падает, а у ПММА в области длины волн 430–480 нм интенсивность люминесценции меняется мало, и наблюдается явное "плечо". Следует отметить, что наиболее интенсивная часть спектра фотолюминесценции находится в области 310–600 нм, т. е. полностью перекрывается областью спектральной чувствительности использованного в настоящей работе при исследовании механолюминесценции фотоумножителя ФЭУ-87 (200–600 нм). На рис. 5 представлены также спектры фотолюминесценции (кривая 3) и механолюминесценции (кривая 4) ПММА, полученные в работе [34] в экспериментах с трением ПММА о сталь. Качественное сходство всех приведенных на этом рисунке спектров указывает, по-видимому, на их общее происхождение, связанное

с излучательной дезактивацией возбужденных электронных состояний карбонильных групп.

Подробно фотолюминесценция ПММА была исследована на люминесцентном спектрометре "Perkin-Elmer LS 50B" при различных временных режимах его работы и при разной длине волн возбуждающего излучения. В результате проведенного исследования установлено наличие двух компонент спектра: флуоресцентной и фосфоресцентной. Спектры флуоресценции и фосфоресценции ПММА представлены на рис. 6 (кривые 1 и 2). Различие спектров люминесценции ПММА, приведенных на рис. 5 (кривая 2) и рис. 6, обусловлено разной длиной волн возбуждающего излучения (300 и 337 нм).

Кинетика затухания флуоресценции ПММА представлена на рис. 7а. Спрямление в координатах  $\lg I - t$  (рис. 7б) позволило выявить два характерных времени затухания:  $\tau_1 = 0.48$  нс и  $\tau_2 = 3.53$  нс. Эти времена качественно согласуются с характерными временами заднего фронта первой компоненты кинетики механолюминесценции ПММА (рис. 3) и длительностью кратковременных одиночных импульсов второй стадии кинетики механолюминесценции (рис. 2 и 4), тем самым свидетельствуя в пользу предположения о флуоресцентной природе механолюминесценции.

Важной особенностью кинетики фосфоресценции является ее неэкспоненциальный вид, причина которого пока не ясна и требует дальнейших исследований. Характерное время кинетики затухания фосфоресценции ПММА составляет  $\sim 150$  мкс, т. е. фосфоресценцию можно было бы рассматривать как причину второй стадии механолюминесценции, развивающейся в диапазоне времен 50–400 мкс после разрыва образца. Однако, как будет показано ниже, наличие "темного" периода в кинетике механолюминесценции свидетельствует о том, что фосфоресценция не вносит вклад в механолюминесценцию.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Природа центров люминесценции ПММА

Важной с точки зрения люминесценции особенностью химического строения ПММА и ММА является наличие в каждом звене полимерной цепи и в молекуле мономера карбонильной группы – хорошо известного люминофора [44]. Поэтому можно предположить, что при разрыве полимерных цепей ПММА происходит электронное возбуждение именно карбонильных групп либо самой разрываемой макромолекулы, либо образующихся в ходе ее деструкции молекул мономера. К сожалению, литературных данных о

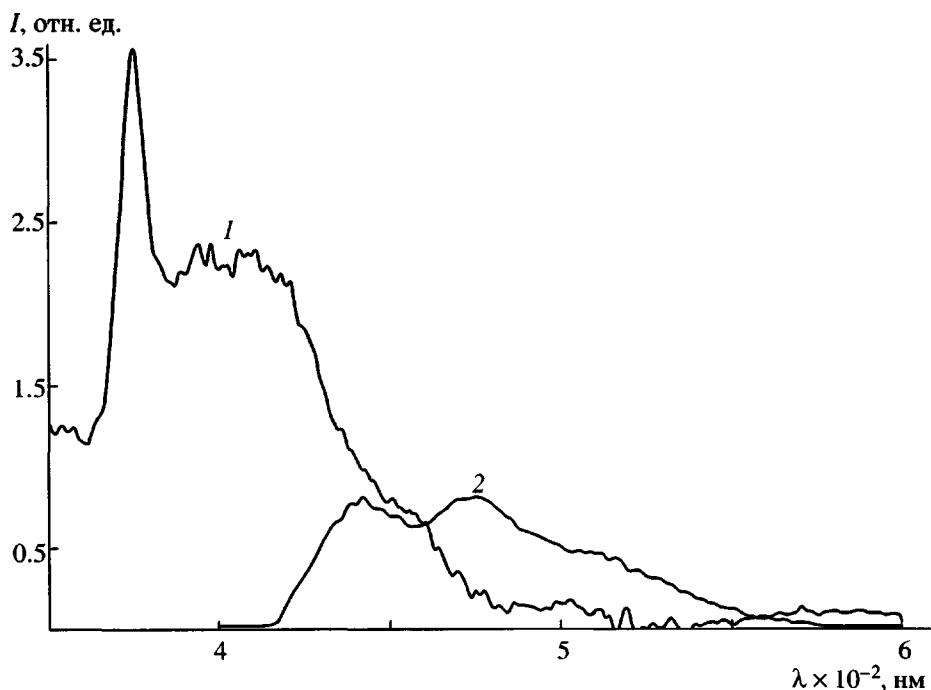


Рис. 6. Спектры флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) ПММА.  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм, температура комнатная.

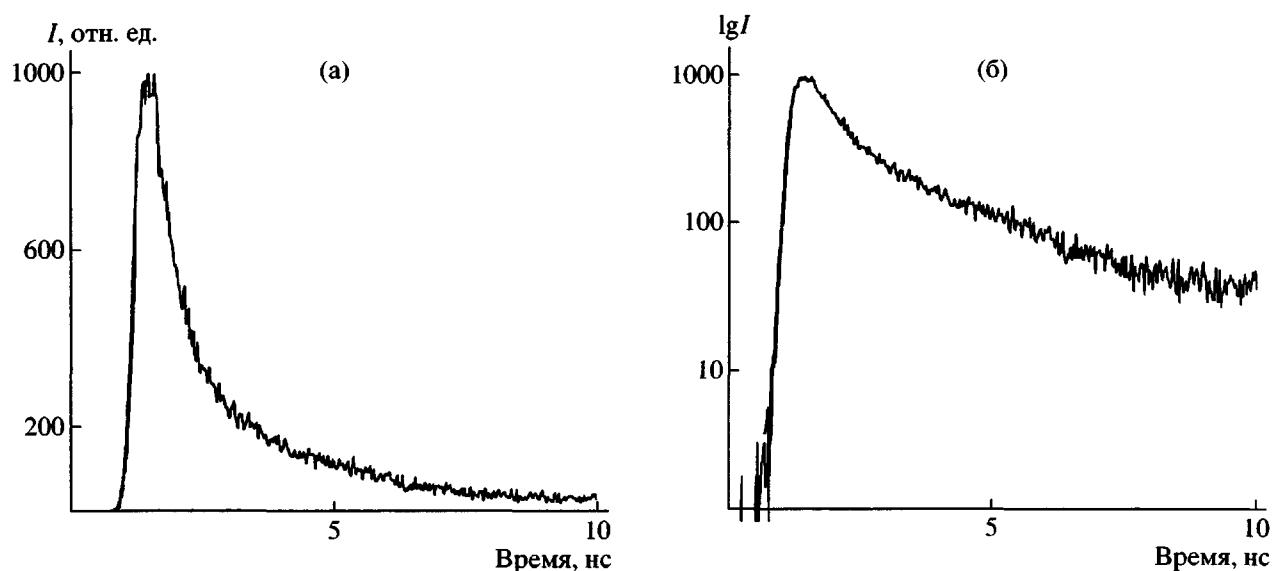
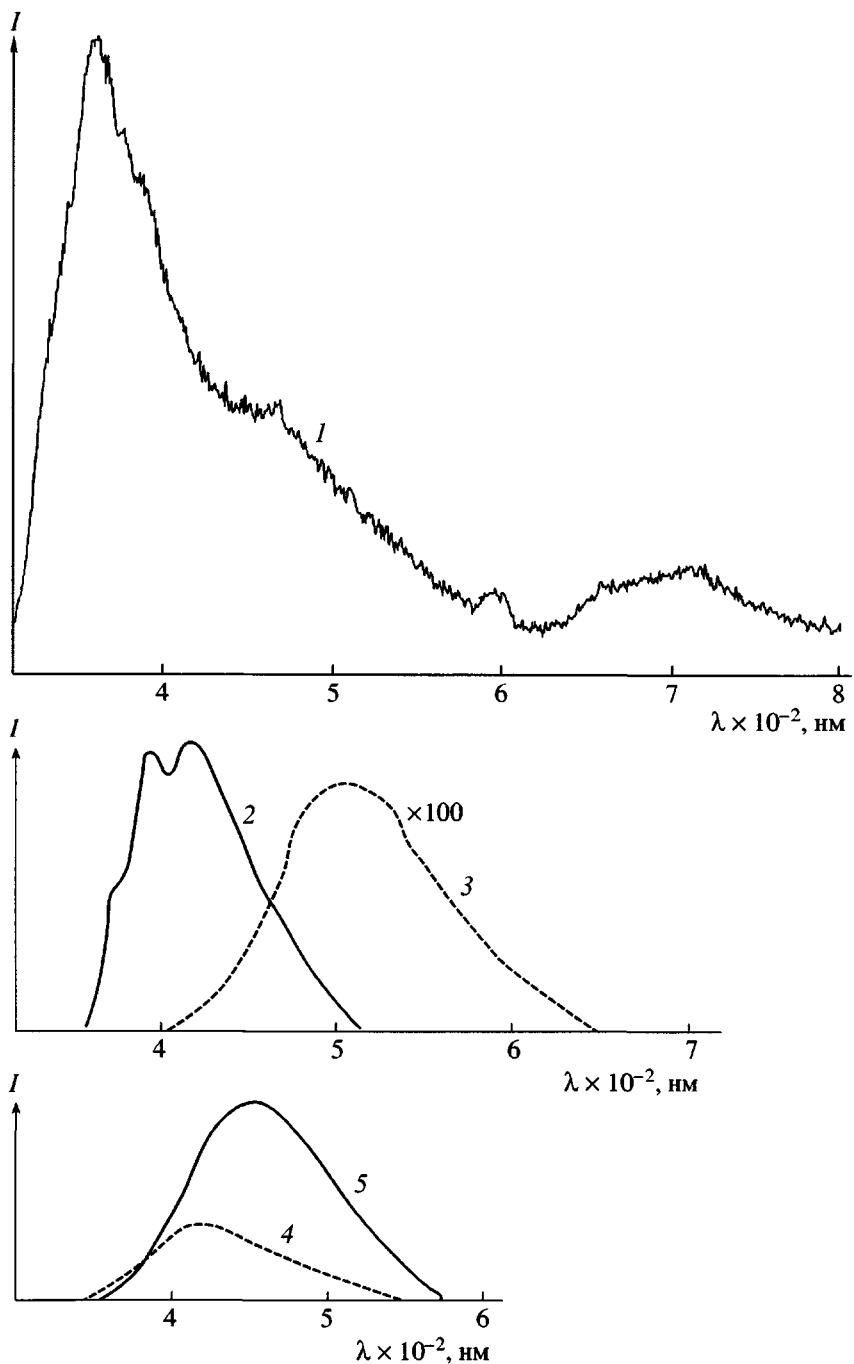


Рис. 7. Кинетика затухания флуоресценции ПММА в координатах  $I-t$  (а) и в координатах  $\lg I-t$  (б).

спектрах люминесценции ПММА очень мало, а о люминесценции MMA – вообще нет. В работе [45] приведен спектр люминесценции ПММА, облученного  $\gamma$ -лучами, а в работе [34] получен спектр механолюминесценции ПММА при его трении о сталь и проведено его сопоставление с полученным в той же работе спектром фотолюминесценции ПММА. Кроме того, в литературе имеются данные о су-

ществовании слабой флуоресценции и фосфоресценции у таких низкомолекулярных карбонилсодержащих соединений, как алифатические альдегиды и кетоны: формальдегид [39], ацетальдегид [40], ацетон [41], метилэтилкетон, диэтилкетон, диметилкетон, ди-*трет*-бутилкетон, метилцикlopентилкетон, метилциклогексилкетон, дициклогексилкетон [42], а также акролеин [43].



**Рис. 8.** Спектры фотолюминесценции (1), флуоресценции (2, 4) и фосфоресценции (3, 5) ПММА (1), акролеина (2, 3) и ацетона (4, 5). Условия снятия спектров: 1 –  $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм, температура комнатная; 2, 3 – 0.15 М раствор акролеина в 2-метилтетрагидрофуране, 77 К ( $3 - \lambda_{\text{возб. макс}} = 350$  нм); 4 – 0.2 М раствор ацетона в гексане, 25°C,  $\lambda_{\text{возб}} = 313$  нм; 5 – 0.2 М раствор ацетона в смеси эфир–изопентан–этанол (2 : 2 : 5),  $\lambda_{\text{возб}} = 313$  нм.

На рис. 8 представлены спектры фотолюминесценции ПММА, флуоресценции и фосфоресценции акролеина [43] и ацетона [41]. Из сопоставления рис. 6 и 8 следует, что спектры фотолюминесценции ПММА и ряда низкомолекулярных карбонилсодержащих соединений имеют две компоненты – флуоресцентную и фосфоресцент-

ную, что свидетельствует о существовании синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний. Отличия в положении спектров на шкале длины волн (рис. 8), а также в форме и ширине спектров отражают существенные различия в химическом строении этих карбонилсодержащих соединений и в условиях регистрации спект-

ров (растворитель, концентрация, температура, длина волны возбуждающего света) в работах разных авторов.

Из сравнительного анализа спектров фотолюминесценции MMA и ПММА (рис. 5, кривые 1 и 2) можно сделать ряд важных выводов. Практически полное совпадение наиболее интенсивной коротковолновой части спектра MMA и ПММА позволяет предположить, что центры люминесценции у мономера и полимера идентичны. Принимая во внимание высокую степень чистоты используемого MMA, можно заключить, что центрами люминесценции MMA (и, следовательно, ПММА) являются только его карбонильные группы. Причина отличия в длинноволновой части спектра MMA и ПММА связана, по-видимому, с различием в их агрегатном состоянии. MMA при комнатной температуре находится в жидком состоянии, поэтому спектр его фотолюминесценции (рис. 5, кривая 1) состоит только из флуоресцентной компоненты. ПММА при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, и спектр его фотолюминесценции (рис. 5, кривая 2) содержит две компоненты: более интенсивную и коротковолновую (флуоресцентную) и менее интенсивную (фосфоресцентную), проявляющуюся в виде "плеча" в области длины волн 430–550 нм. Раздельно спектры флуоресценции и фосфоресценции ПММА представлены на рис. 6 (кривые 1 и 2). Пик в спектре флуоресценции (кривая 1) на длине волн 373 нм соответствует рамановскому рассеянию.

#### *Кинетика механолюминесценции*

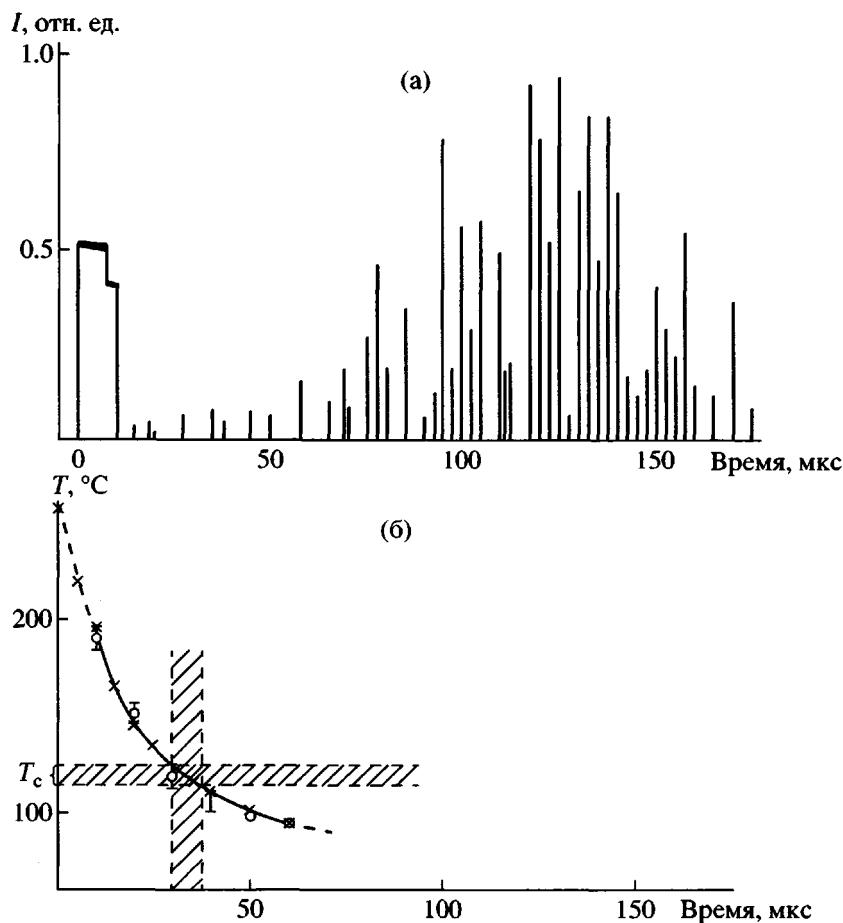
Кинетика механолюминесценции ПММА, сопровождающей разрушение полимера в условиях высокого вакуума (рис. 2–4), как будет показано ниже, состоит из двух четко разделенных во времени стадий, связанных с двумя последовательными событиями в разрушении: разрывом образца и растрескиванием быстро остигающей свежеобразованной поверхности разрушения при понижении ее температуры ниже температуры стеклования полимера.

Первая стадия механолюминесценции, связанная с разрывом образца, представляет собой последовательность кратковременных импульсов, слившихся в непрерывный прямоугольный импульс свечения (рис. 3), длительность которого соответствует времени рассечения образца магистральной трещиной. Для первой стадии кинетики механолюминесценции характерен слабый, но постоянный уровень интенсивности свечения. Низкая интенсивность регистрируемого свечения

связана, по-видимому, с двумя факторами. Первый – геометрические условия эксперимента; на этой стадии разрыва образца источником излучения является вершина трещины, представляющая собой узкую линию длиной несколько миллиметров и шириной всего единицы-десятка микрон. Второй фактор – недостаточно широкая полоса пропускания электронного тракта регистрирующей аппаратуры, составляющая всего 50 МГц, т.е. явно недостаточная для уверенной регистрации импульсов флуоресценции, длительность которых обычно составляет от единиц пикосекунд до десятков наносекунд. Если предположить, что источником свечения является только вершина бегущей трещины, то постоянство интенсивности свечения в течение всего времени роста трещины связано, по-видимому, с известным постоянством скорости ее распространения на заключительной (субзвуковой) стадии [46], во время которой образуется большая часть поверхности разрушения. Поэтому длительность прямоугольного импульса свечения может служить мерой длительности субзвуковой стадии роста трещины. Резкое прекращение свечения (кругой задний фронт прямоугольного импульса на осциллографах рис. 3) связано с моментом исчезновения вершины бегущей трещины при завершении разрыва образца, т.е. при разделении его на две отдельные части.

Быстрое затухание свечения (длительность заднего фронта менее  $10^{-7}$  с) свидетельствует также, по-видимому, о его флуоресцентной природе, иными словами, об образовании при разрыве макромолекул в вершине бегущей трещины электронно-возбужденных синглетных состояний и их дезактивации по излучательному каналу. На стадии разрыва образца наряду с электронно-возбужденными синглетными состояниями, вероятно, образуются и электронно-возбужденные триплетные состояния. Однако, как будет показано ниже, они сразу в момент образования оказываются в жидкоподобном окружении, их дезактивация происходит по безызлучательному каналу, и фосфоресценция не реализуется.

После завершения первой стадии кинетики механолюминесценции наблюдается "темный" период, когда вспышки свечения очень редки, и лишь спустя десятки микросекунд после разрыва образца начинает разгораться вторая стадия механолюминесценции; она имеет вид хаотичной последовательности одиночных кратковременных импульсов разной амплитуды. Для выяснения природы второй стадии рассмотрим ее совместно с кинетикой остигивания свежеобразованной поверхности разрушения. На рис. 9 показана кинетика механолюминесценции (рис. 9а) и синхронная ей кинетика осты-



**Рис. 9.** Кинетика mechanoluminesценции ПММА (а) и кинетика остывания свежеобразованной поверхности разрушения ПММА (б).

вания свежеобразованной поверхности разрушения (рис. 9б), полученная в работе [30]. Рассмотрение второй стадии кинетики mechanoluminesценции затруднено из-за значительного разброса амплитуд отдельных импульсов. Поэтому с целью “сглаживания” сигнала и выявления вида огибающей амплитуд кратковременных импульсов было произведено простейшее “накопление” сигнала путем сложения кинетик mechanoluminesценции от двух разных образцов, представленное на рис. 9а. Кинетика остывания свежеобразованной поверхности разрушения ПММА была получена ранее в работе [30] при разрыве гантелеобразных образцов таких же размеров при комнатной температуре, но на воздухе. Учитывая значительное различие в коэффициентах стационарной теплопроводности воздуха ( $0.025 \text{ Вт}/\text{м} \text{ К}$ ) и ПММА ( $0.2 \text{ Вт}/\text{м} \text{ К}$ ), и еще большее различие в коэффициентах их нестационарной теплопроводности, характерной для условий настоящего эксперимента, можно полагать, что различие в кинетиках остывания свежеобразованной поверхности раз-

рушения на воздухе и в вакууме будет несущественным.

Наличие “темного” периода связано, видимо, с тем, что на этой стадии процесса температура остывающей свежеобразованной поверхности разрушения полимера еще превышает температуру его стеклования ( $T_c \sim 115^\circ\text{C}$ ), т. е. поверхностный слой, в котором находятся образовавшиеся при разрыве образца электронно-возбужденные центры, пребывает в жидкоподобном состоянии. А, как известно, фосфоресценция в жидком состоянии легко тушится межмолекулярными столкновениями и обычно вообще не наблюдается. При этом дезактивация возбужденных триплетных состояний осуществляется по безызлучательному каналу. Однако как только температура остывающего поверхностного слоя опускается ниже  $T_c$  и происходит его стеклование, так разгорается вторая стадия mechanoluminesценции, которая связана, по-видимому, с его растрескиванием в условиях сверхбыстрой закалки (скорость остывания составляет по-

рядка миллиона градусов в секунду (рис. 9б [30]). Явление криолюминесценции жидкостей, наблюдавшееся при их быстром замораживании, – хорошо известный экспериментальный факт [35].

Несмотря на кажущуюся хаотичность последовательности световых импульсов, следует отметить ряд особенностей второй стадии кинетики механолюминесценции: кратковременность одиночных вспышек, обусловленную, по-видимому, малой глубиной прорастания и, следовательно, малым временем роста микротрещин; большую амплитуду некоторых вспышек в сочетании с их большой скважностью – обстоятельства, указывающие на кооперативный (групповой) механизм образования микротрещин. Параметры одиночных импульсов механолюминесценции на стадии растрескивания быстро останавливающего приповерхностного слоя, по-видимому, обусловлены размерами, расположением и механизмом образования микротрещин.

На основании общего вида и рассмотренных особенностей второй стадии кинетики механолюминесценции можно заключить, что механолюминесценция на этой стадии, как и на первой, имеет флуоресцентную природу, но связана уже не с непрерывно растущей магистральной трещиной, а с массовым образованием отдельных микротрещин на свежеобразованной поверхности разрушения (или внутри приповерхностного слоя). Таким образом, форма одиночного кратковременного импульса представляет собой кинетику высвечивания возбужденных синглетных состояний, образующихся при разрыве полимерных цепей, а общая кинетика механолюминесценции во всем диапазоне времен наблюдения от нуля до сотен микросекунд отражает кинетику образования возбужденных синглетных состояний карбонильных групп.

В результате анализа особенностей кинетики механолюминесценции ПММА можно сделать вывод о том, что образование как синглетных, так и триплетных возбужденных электронных состояний происходит, по-видимому, только на стадии роста трещин (как микротрещин, так и магистральной трещины), т. е. во время массового разрыва макромолекул. При этом наибольшей интенсивности процесс достигает на заключительной (субзвуковой) стадии роста трещин. Образовавшиеся электронно-возбужденные центры обоих видов сразу оказываются в жидкоподобной среде при температуре 200–250°C, иными словами, в условиях, когда дезактивация возбужденных триплетных состояний происходит безызлучательно и реализуется только флуоресценция.

### *Механизмы возбуждения электронных состояний*

Рассмотрим последовательно возможные механизмы образования возбужденных электронных состояний карбонильных групп ПММА при его механическом разрушении, начиная с предразрывного состояния макромолекулы.

1. В макромолекуле ПММА, растянутой до предразрывного состояния, “погонная” плотность потенциальной энергии превышает 1.5 эВ/связь [47, 48]. Полагаем, что в таких условиях может происходить переход макромолекулы в возбужденное электронное состояние или даже ее автоионизация, приводящая к образованию свободного электрона и макрокатиона [49–51].

2. В зависимости от реализуемого механизма разрыва макромолекулы ПММА (гомолитического, гетеролитического или разрыва срединного макрокатиона – продукта предразрывной автоионизации) переход карбонильных групп в возбужденное электронное состояние может происходить после акта разрыва в результате колебательно-электронных переходов на стадии интенсивной внутримолекулярной динамики и механодеструкции [47] в концевых фрагментах образовавшихся либо макrorадикалов, либо макроионов, либо макрокатион-радикалов.

3. Образование возбужденных электронных состояний карбонильных групп возможно также на стадии последующих вторичных реакций: рекомбинации радикалов, рекомбинации зарядов (ионов и электронов), электрического газового разряда. Рассмотрим возможности реализации этих каналов электронного возбуждения в условиях проводимых экспериментов.

**Рекомбинации радикалов.** Люминесценция, обусловленная рекомбинацией радикалов, обнаружена в процессах окисления полимеров при высоких температурах (100–300°C) [52–55], озонирования [56] и термического распада инициаторов [57–59]. Главным условием возникновения люминесценции этого вида является наличие кислорода. При нагревании в инертной среде свечение отсутствует. Механизм возбуждения люминесценции при окислении полимеров предполагается таким же, как и при окислении углеводородов в жидкой фазе [60–65]. Окисление представляет собой многостадийный цепной свободнорадикальный процесс. В присутствии кислорода образуются перекисные радикалы, рекомбинация которых протекает по реакции диспропорционирования с образованием промежуточного шестичленного комплекса, распадающегося с образованием кетона в триплетном электронно-возбужденном со-

стоянии [63–65]. Его дезактивация и является причиной люминесценции при окислении полимеров и других органических соединений.

Свечение, сопровождающее термическое разложение перекисных инициаторов [57–59], связано с рекомбинацией оксирадикалов, в ходе которой образуются кетоны в электронно-возбужденном состоянии.

В отличие от люминесценции, сопровождающей рекомбинацию перекисных и оксирадикалов, надежные данные о люминесценции при рекомбинации алкильных радикалов до сих пор не получены.

В настоящей работе эксперименты по исследованию механолюминесценции ПММА проводили в условиях высокого вакуума и при комнатной температуре, при которых ни окисление полимера, ни распад перекисных инициаторов не происходит. Следовательно, ни перекисные, ни оксирадикалы не образуются, поэтому их рекомбинация не может быть причиной наблюдаемой механолюминесценции. Что касается макрорадикалов, образовавшихся в процессе разрушения в результате гомолитического разрыва макромолекул ПММА, то их химическое строение значительно отличается от структуры перекисных и оксирадикалов, и их рекомбинация или диспропорционирование вряд ли может сопровождаться заметной люминесценцией.

**Рекомбинации зарядов.** Излучательная дезактивация возбужденных электронных состояний молекулярных продуктов, образующихся в результате рекомбинации заряженных частиц (электронов и ионов), известна для реакций в газовой [66], жидкой [67] и твердой фазе [68]. В полимерах, начиная с работы [69], рекомбинация заряженных частиц считается общепринятым механизмом радиотермолюминесценции, которая возникает при нагревании вещества, предварительно облученного при низкой температуре (обычно при 77 К). Радиотермолюминесценция наблюдается преимущественно при определенных, характерных для данного вещества температурах, соответствующих разного рода структурным и фазовым переходам, и является одним из широко известных методов исследования релаксационных процессов в полимерах [68]. Радиотермолюминесценцию в ПММА исследовали в работах [70, 71]. Низкотемпературные пики радиотермолюминесценции ПММА (136 К [71] и 162 К [70]) объяснены гибелю освобожденных из ловушек электронов на центрах люминесценции неизвестной природы. В зависимости от типа механического разрыва макромолекул можно предполо-

жить два возможных механизма образования заряженных частиц (электронов и ионов).

1. При гетеролитическом разрыве макромолекулы образуются концевые макроанион и макрокатион, которые могут рекомбинировать “в клетке”. При этом энергия, выделяющаяся при рекомбинации, может привести к электронному возбуждению карбонильных групп, ближайших к образовавшейся химической связи. В реакциях рекомбинации могут также участвовать низкомолекулярные анионы и катионы – продукты механодеструкции концевых макроионов.

2. При автоионизации макромолекулы, растянутой до предразрывного состояния, образуются свободный электрон и срединный макрокатион. Продуктами разрыва срединного макрокатиона являются концевые макрорадикал и макрокатион. Концевой макрокатион может рекомбинировать с электроном, расходуя выделившуюся энергию на электронное возбуждение ближайших карбонильных групп. В реакции рекомбинации с электронами могут участвовать и низкомолекулярные катионы – продукты механодеструкции концевых макрокатионов.

К сожалению, несмотря на большое количество работ, посвященных применению метода радиотермолюминесценции для исследования разнообразных молекулярных движений в полимерах, механизм рекомбинации зарядов, лежащий в основе радиотермолюминесценции, практически не изучен. Аналогичная ситуация и в физике разрушения полимеров. Огромное количество работ в области исследования заряженных частиц (электронов и ионов), испускаемых зоной разрушения, включая анализ распределения зарядов, оставшихся на свежеобразованной поверхности разрушения, к пониманию механизма образования и рекомбинации зарядов так и не привело. Поэтому при сравнительном анализе возможных причин механолюминесценции ПММА рекомбинацию зарядов следует рассматривать лишь как один из вероятных механизмов, требующих специального исследования.

**Электрический газовый разряд.** Разряд между разноименно заряженными участками свежеобразованных поверхностей разрушения полимера характерен для обычного разрушения материала на воздухе или в условиях невысокого вакуума (порядка  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  мм рт.ст.). В условиях высокого вакуума ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт.ст.), в которых проводили все эксперименты, электрический разряд в столь разреженном воздухе вообще не развивается. Однако в момент разрыва образца ПММА и в последующие сотни микросекунд из свежеобразован-

ной поверхности разрушения выделяются мономер MMA и вода [8], и на протяжении ~50 мкс наблюдается эмиссия электронов [16]. Таким образом, в течение десятков микросекунд после разрыва образца в области между электрически заряженными поверхностями разрушения существуют предпосылки для развития электрического газового разряда в атмосфере смеси паров MMA и воды. Однако, как следует из кинетики механолюминесценции (рис. 2), именно в течение первых десятков микросекунд после разрыва образца свечение отсутствует, т. е. электрический разряд в газовой смеси MMA – вода в области между электрически заряженными поверхностями разрушения ПММА не реализуется.

Из проведенного анализа возможных механизмов механолюминесценции ПММА следует, что наиболее вероятно образование возбужденных электронных состояний карбонильных групп в результате следующих процессов: на предразрывной стадии, на стадии интенсивной внутримолекулярной динамики (непосредственно после разрыва макромолекулы), на стадии вторичных реакций рекомбинации заряженных продуктов (ионов и электронов).

Для окончательного выяснения механизма образования возбужденных электронных состояний при механическом разрушении ПММА необходимы дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаруженное кратковременное свечение в УФ- и видимой областях спектра, возникающее в момент механического разрушения ПММА, состоит из двух разделенных во времени стадий. Первая связана с заключительной (субзвуковой) стадией роста магистральной трещины, а вторая – с растрескиванием быстро остывающей свежеобразованной поверхности разрушения при ее стекловании. Связь обеих стадий механолюминесценции с процессом роста трещин дает основание полагать, что главной ее причиной являются разрывы макромолекул в вершине растущей трещины, и, следовательно, механолюминесценция может быть использована в качестве метода контроля за образованием и ростом хрупких трещин в полимерах. Ответственной за люминесценцию ПММА является карбонильная группа полимерного звена. Образование возбужденных электронных состояний карбонильных групп при разрыве макромолекулы ПММА возможно как на предразрывной стадии, так и на следующей непосредственно за разрывом стадии интенсивной внутримолекулярной динамики

активации, а также на стадии последующих вторичных реакций рекомбинации заряженных продуктов механодеструкции – ионов и электронов. Спектральное и кинетическое исследование фотолюминесценции ПММА обнаруживает существование как флуоресцентной, так и фосфоресцентной компонент свечения. Однако временные характеристики механолюминесценции свидетельствуют об ее исключительно флуоресцентной природе, аdezактивация возбужденных триплетных состояний происходит безызлучательно.

Автор благодарит Е.В. Стегно за предоставление очищенных образцов ПММА и MMA, В.М. Аристархова и А.Ю. Чикишева за помощь в исследовании спектров и кинетики люминесценции, П.Ю. Бутягина, В.А. Радцига и А.Н. Стрелецкого за полезные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gallon T.E., Higgenbotham I.G., Prutton M., Tokutaka H. // Surf. Sci. 1970. V. 21. P. 224.
2. Dickinson J.T., Jensen L.C., McKay M.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 3. P. 1648.
3. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Hirth J.P. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 1. P. 112.
4. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 16. P. 2120.
5. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Rosenberg P.E. // Phys. Chem. Minerals. 1992. V. 18. P. 453.
6. Регель В.Р., Поздняков О.Ф., Амелин А.В., Глаголова Ю.А. // Материалы I Всесоюз. конф. по массспектрометрии. Л.: ЛИЯФ, 1972. С. 198.
7. Дубинская А.М., Стрелецкий А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1924.
8. Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 2291.
9. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Rosenberg P.E., Blanchard D.L. // Phys. Chem. Minerals. 1991. V. 18. P. 320.
10. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P., Nick L. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 1. P. 14.
11. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 4. P. 779.
12. Dickinson J.T., Donaldson E.E., Park M.K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 2897.
13. Dickinson J.T., Jensen L.C., Park M.K. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 3173.
14. Поляков А.М., Кротова Н.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 1. С. 130.
15. Закревский В.А., Пахотин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 568.

16. Dickinson J.T., Jensen L.C., Jahan-Latibari A. // Rubber Chem. Technol. 1983. V. 56. № 5. P. 927.
17. Беляев Л.М., Набатов В.В., Мартышев Ю.Н. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 576.
18. Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Бутягин П.Ю. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 477.
19. Панов С.И., Стрелецкий А.Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1421.
20. Бутягин П.Ю. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 1. С. 145.
21. Бутягин П.Ю., Ерофеев В.С., Мусаелян И.Н., Патрикеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Шуляк А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 290.
22. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 654.
23. Мисров С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ленинград – Душанбе: Физ.-техн. ин-т им. А.Ф. Иоффе, Таджикский гос. ун-т им. В.И. Ленина, 1974.
24. Langford S.C., Zhenyi Ma, Dickinson J.T. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. № 5. P. 1272.
25. Zimmerman K.A., Langford S.C., Dickinson J.T., Dion R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 9. P. 1229.
26. Крауя У.Э., Лайзан Я.Б., Унитис З.Т., Тутан М.Я. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 316.
27. Абрамова К.Б., Пахомов А.Б., Перегуд Б.П., Пухонто И.Я., Щербаков И.П. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 13. С.769.
28. Fuller K.N.G., Fox P.G., Field J.E. // Proc. Roy. Soc. London A. 1975. V. 341. P. 537.
29. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савостин А.Я., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 1. С.111.
30. Zarkhin L.S., Chikunov O.V., Salimonenko D.A. // Int. J. Miner. Process. 1996. V. 44/45. P. 71.
31. Мирошниченко М.И., Куксенко В.С. // Физика твердого тела. 1980. Т.22. № 5. С. 1531.
32. Криворучко Г.С. // Механика композит. материалов. 1982. № 1. С. 141.
33. Dickinson J.T., Jensen L.C., Jahan-Latibari A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V.2. № 2. P. 1112.
34. Тохметов А.Т. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Физ.-техн. ин-т им. А.Ф. Иоффе, 1989.
35. Трохан А.М., Лапшин А.И., Гудзенко О.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 1. С. 83.
36. Barsanti M., Maccarrone F. // Rivista del Nuovo Cimento. 1991. V.14. № 16. P. 1.
37. Пущаева Л.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
38. Arzhantsev S.Yu., Koval' A.S., Cherednikova E.Yu., Chikishev A.Yu. // Laser Physics. 1998. V. 8. № 2. P. 518.
39. Robinson G.W. // Canad. J. Phys. 1956. V. 34. P. 699.
40. Murad E. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 942.
41. Borkman R.F., Kearns D.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 3. P. 945.
42. O'Sullivan M., Testa A.C. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 2. P. 258.
43. Becker R.S., Inuzuka K., King J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 10. P. 5164.
44. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1967.
45. Chadwick K.H. // Radiation Research. 1970. V. 44. P. 282.
46. Киреенко О.Ф., Лексовский А.М., Регель В.Р., Томашевский Э.Е. // Механика полимеров. 1970. № 5. С. 842.
47. Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
48. Зархин Л.С., Бурштейн К.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 133.
49. Губанов А.И. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 771.
50. Закревский В.А., Пахотин В.А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 2. С. 371.
51. Закревский В.А., Пахотин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658.
52. Ashby G.E. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 153. P. 99.
53. Schard M.P., Russel S.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 2. P. 985, 997.
54. Barker R.E., Daane J.H., Rentzepis P.M. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 5. P. 2033.
55. Weissman L., Schroder E., Thinius K. // Plaste und Kautschuk. 1971. B. 18. № 3. S. 188; № 4. S. 263; № 5. S. 336.
56. Гольденберг В.И., Кефели А.А., Разумовская С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 1. С. 84.
57. Карпухин О.Н., Шляпинтох В.Я., Голодная С.Л., Литвак Л.П., Павлов Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2487.
58. Анисимов В.М., Филлипс Д., Карпухин О.Н., Шляпинтох В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 7. С. 1529.
59. Matisova L., Pavlinec J., Lazar M. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 6. P. 785.
60. Vassil'ev R.F., Vichutinskii A.A. // Nature. 1962. V. 194. № 4835. P. 1276.

61. Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 3. С. 615.
62. Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепалов В.П. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
63. Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1101.
64. Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 6. С. 1402.
65. Васильев Р.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1965. № 3. С. 415.
66. Sauer M.C., Mulac W.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 4995.
67. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н. // Электрохемилюминесценция органических соединений в растворах. Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 2.
68. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермoluminesценция полимеров. М.: Химия, 1991.
69. Алфимов М.В., Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 2. С. 268.
70. Fleming R.J. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 7. P. 1283.
71. Radhakrishna S., Rama Krishna Murthy M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 6. P. 987.

## Mechanoluminescence of Poly(methyl methacrylate)

L. S. Zarkhin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A short-term emission induced at the instant of the mechanical fracture of PMMA in a high vacuum was experimentally detected. The kinetics of mechanoluminescence is presented by two separate stages: the first stage is related to the propagation of the main crack at a subsonic speed, whereas the second stage is provided by the cracking of a freshly formed fracture surface upon its rapid cooling and a concomitant glass transition. Synchronous processes of mechanoluminescence emission and crack nucleation and propagation allow one to assume that this behavior is exclusively provided by the rupture of polymer chains and, hence, may be used as a method for controlling the nucleation and growth of brittle cracks in polymers. A carbonyl group in a polymer unit is shown to be responsible for the luminescence in PMMA. Spectral and kinetic studies of photoluminescence in PMMA show the existence of both fluorescent and phosphorescent components of light emission. However, the time characteristics of mechanoluminescence exclusively attest its fluorescent nature.