

УДК 541.64:539.3:543.422.4

ПРИРОДА ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩЕГО МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2004 г. Л. С. Зархин

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

Поступила в редакцию 21.05.2003 г.

Принята в печать 01.12.2003 г.

Установлено, что спектр ИК-излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА, состоит из двух компонент: непрерывной планковской (тепловой) и линейчатой в виде трех отдельных линий. Предложено рассматривать линии линейчатой компоненты в качестве фрагмента спектральной серии, которая возникает в результате излучательной дезактивации трех соседних колебательно-возбужденных энергетических уровней макромолекулы. Вклад в линейчатую компоненту могут вносить два процесса – хемилюминесценция и фазовое излучение. Хемилюминесценция может быть связана с экзотермической реакцией полимеризации метилметакрилата на оставающей поверхности разрушения, когда ее температура опускается ниже предельного для ПММА значения 197°C. Фазовое излучение может быть вызвано процессом ориентационной кристаллизации синдиотактических блоков ПММА в пограничном с поверхностью разрушения слое ориентированного полимера. Ориентационная кристаллизация должна сопровождаться генерацией высших гармоник фазового излучения. Установлено, что экспериментально зарегистрированные спектральные линии на длине волн 8.28, 6.2 и 4.96 мкм соответствуют третьей, четвертой и пятой гармоникам. Энергия первой гармоники (4.816 кДж/моль) совпадает со значением средней энергии образования (гибели) дырки (4.812 кДж/моль), рассчитанной Вундерлихом по экспериментально измеренной величине скачка теплоемкости $\Delta C_p(T)$ для ПММА. Температура свежеобразованной поверхности разрушения в диапазоне времен ее существования 5–100 мкс не меняется и равна 113–140°C.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию локального разогрева при механическом разрушении полимеров.

ИК-излучение, сопровождающее механическое разрушение полимеров, исследовали в работах [1–4]. Целью этих работ была попытка измерить локальный разогрев (ΔT) в вершине растущей трещины. Авторы работ [1, 3, 4] пытались экспериментально определить величину ΔT для ПММА и получили существенно различающиеся результаты: 510, 200 и 255 K соответственно. Теоретические расчеты, выполненные разными авторами [5–7], привели к еще большему разбросу: 1200 [5], 115 [6] и 212 K [7].

Все оценки и расчеты величины ΔT исходят из предположения о чисто тепловой (планковской)

природе ИК-излучения. Низкая интенсивность излучения не позволяет зарегистрировать и исследовать его спектр. В работе [4] впервые были экспериментально зарегистрированы мгновенные спектры ИК-излучения при механическом разрушении ПММА. Было обнаружено, что спектры не являются "чисто планковскими", а состоят из двух компонент: непрерывной планковской (или тепловой) и линейчатой характеристической (или люминесцентной) в виде линии на длине волн ~8.3 мкм.

Обработка планковской компоненты по закону смещения Вина позволила определить температуру свежеобразованной поверхности разрушения (СПР) для серии последовательных моментов времени и построить кинетику ее остывания в течение 10–60 мкс после разрыва образца. Для более коротких времен (0–10 мкс) кинетику остывания из экспериментальных данных получить не удалось из-за низкого уровня сигнала

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

на начальном участке переднего фронта импульса излучения. Поэтому для определения температуры максимального разогрева, достигаемого в вершине бегущей с субзвуковой скоростью трещины, и кинетики последующего остывания СПР в диапазоне времен 0–10 мкс был проведен теоретический анализ.

В работе [8] уравнение теплопроводности решено численно для трехмерной модели бегущей трещины, использованной ранее в работе [9]. В результате получено трехмерное поле температур в окрестности вершины бегущей трещины и СПР в различные моменты времени [8]. Теоретическая кинетика остывания свежеобразованной поверхности разрушения ПММА хорошо совпадает с экспериментальной в диапазоне времен 10–60 мкс. Температура в вершине бегущей трещины оказалась равной 255 К.

Следует заметить, что возможность присутствия нетепловой компоненты в составе ИК-излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА, в работе [1] не рассматривалась, что, по-видимому, и привело авторов к завышенному значению ΔT (510 К).

Анализ линейчатой компоненты ИК-излучения свежеобразованной поверхности разрушения ПММА в работе [4] не проводили. Внимание было удалено лишь самой интенсивной линии с длиной волны ~8.3 мкм. Выдвинуто предположение о связи этой линии с дезактивацией долгоживущих колебательно-возбужденных центров, образовавшихся на СПР в момент разрыва образца. Кинетика такой ИК-люминесценции должна иметь обычный вид монотонно затухающей (обычно по экспоненте) кривой с максимумом в момент образования колебательно-возбужденных центров в вершине бегущей с субзвуковой скоростью трещины, т.е. на стадии разрыва образца, происходящего за время 0–10 мкс. Однако, как следует из работы [4], интенсивность линии на $\lambda = 8.3$ мкм проходит через максимум в диапазоне 10–60 мкс. Это противоречие заставляет усомниться в правильности выдвинутой в работе [4] гипотезы о природе линейчатой компоненты ИК-излучения и требует рассмотрения других вариантов.

В работе [4] процедура обработки экспериментальных данных была упрощенной. Так, обработка кинетических кривых для каждой длины

волны (применили узкополосные фильтры) сводилась к их простому усреднению. Кинетику для отдельной длины волны не нормировали на кинетику “интегрального” сигнала, полученного без использования фильтров, т.е. охватывающего весь спектральный диапазон чувствительности приемника.

В настоящей работе проведен более тщательный анализ мгновенных эмиссионных спектров, зарегистрированных в работе [4]. Выдвинуто предположение, что “выступы” на планковской кривой на длине волн ~4.8 и 6.2 мкм в совокупности с пиком на длине волны ~8.3 мкм следует рассматривать как члены единой спектральной серии. Поэтому для четкого выявления всех линий линейчатой компоненты проведена подробная обработка экспериментальных данных [4]. Было сделано следующее.

Использованы кинетические кривые, зарегистрированные с использованием узкополосного фильтра с максимумом пропускания на $\lambda = 4.96$ мкм.

Учтены различия в площади под спектральной кривой пропускания узкополосных фильтров для всех длин волн в интервале 4.57–9.87 мкм.

Для анализа кинетических кривых отбирали только наиболее интенсивные импульсы излучения с хорошо воспроизводимой формой; необходимость отбора обусловлена значительным разбросом в форме регистрируемых сигналов, связанным с различием в направлениях распространения магистральной трещины в разных образцах и соответствующим различием в углах между плоскостью образовавшейся поверхности разрушения и направлением на приемник излучения.

При построении мгновенных спектров использовали кинетические кривые для каждой длины волны (узкополосного фильтра), нормированные на усредненную кинетическую кривую “интегрального” сигнала, полученного без использования фильтров, т.е. охватывающего весь спектральный диапазон чувствительности приемника.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Установка для регистрации мгновенных спектров ИК-излучения при механическом разрушении ПММА описана в работе [4]. Детектором ИК-излучения был полупроводниковый фотопре-

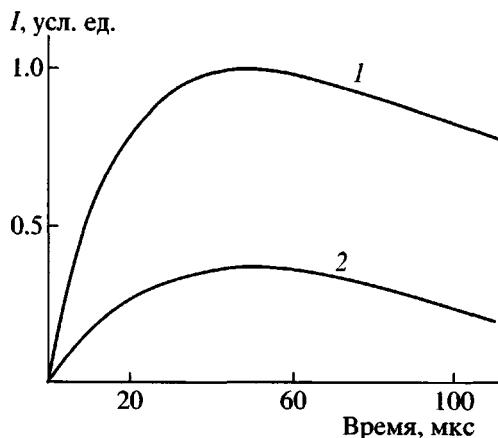


Рис. 1. Общий вид кинетики ИК-излучения, регистрируемого детектором без использования узкополосных фильтров (1), а также кинетика для случая, когда на пути ИК-излучения от источника к детектору помещен узкополосный фильтр (2).

истор на основе германия, легированного золотом (Ge : Au), охлажденный до 77 К. На рис. 1 представлены кинетические кривые излучения, регистрируемого во всем спектральном диапазоне чувствительности детектора (без фильтров) (кривая 1) и с узкополосным фильтром (кривая 2). Для обеих кривых интенсивность ИК-излучения сначала возрастает, через 40–60 мкс достигает максимума и затем медленно (сотни микросекунд) убывает. Наблюдаемая кинетика не является простым отражением нагревания и остывания излучающей зоны, а обусловлена сложным изменением во времени температурного поля зоны, связанным с процессами локального выделения тепла и его распространения от образовавшейся поверхности разрушения в глубь материала.

Всю излучающую зону можно условно разделить на две области: вершина бегущей с субзвуковой скоростью трещины в виде узкой полосы толщиной порядка 10^{-3} и длиной ~5 мм, в которой тепло выделяется; образовавшиеся горячие поверхности разрушения с прилегающими к ним слоями полимера толщиной порядка 10^{-3} мм, по которым тепло только распространяется.

Время “жизни” первой области излучения ~7–10 мкс и обусловлено временем рассечения образца магистральной трещиной, распространяющейся с субзвуковой скоростью. Для измерения этого времени удобно использовать метод механолюминесценции [10].

Время существования второй области гораздо больше (сотни микросекунд) и определяется скоростью остывания образовавшихся горячих поверхностей разрушения общей площадью ~40 мм^2 и прилегающих к ним слоев полимера.

Для измерения температуры горячей СПР в какой-то момент времени необходимо зарегистрировать мгновенный планковский спектр излучения и с помощью закона смещения Вина вычислить значение мгновенной температуры. Построение детальной кинетики остывания СПР требует регистрации серии последовательных мгновенных планковских спектров в течение всей длительности вспышки ИК-излучения.

Мгновенные спектры излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА, для шести последовательных моментов времени представлены на рис. 2. Излучение исследовали в спектральном диапазоне 4.57–9.87 мкм. Начало отсчета времени соответствовало моменту достижения магистральной трещиной субзвуковой скорости, т.е. фактически началу разрыва образца.

Для построения каждого спектра использовали кинетические кривые, полученные для различных λ с помощью узкополосных фильтров. С каждым фильтром регистрировали ИК-излучение при разрыве 6–10 образцов ПММА, в результате чего для каждой длины волн была получена серия кинетических кривых, достаточная для процедуры корректного усреднения. Мгновенный спектр в каждый выбранный момент представлял собой совокупность средних значений интенсивности ИК-излучения, полученных с помощью описанной выше процедуры усреднения для разной длины волн (с разными фильтрами).

Из рис. 2 видно, что мгновенные спектры представляют собой результат наложения двух компонент: непрерывной и линейчатой. На этом же рисунке под каждым спектром изображена линейчатая компонента в виде фрагмента спектральной серии. Серия состоит из трех отдельных линий с $\lambda = 4.96, 6.02$ и 8.28 мкм. Высота линий получена вычитанием планковской компоненты из “суммарного” мгновенного спектра.

Кинетика в диапазоне времен 5–100 мкс для всех трех линий излучения и температуры представлена на рис. 3. Началом отсчета является момент запуска системы регистрации, который совпа-

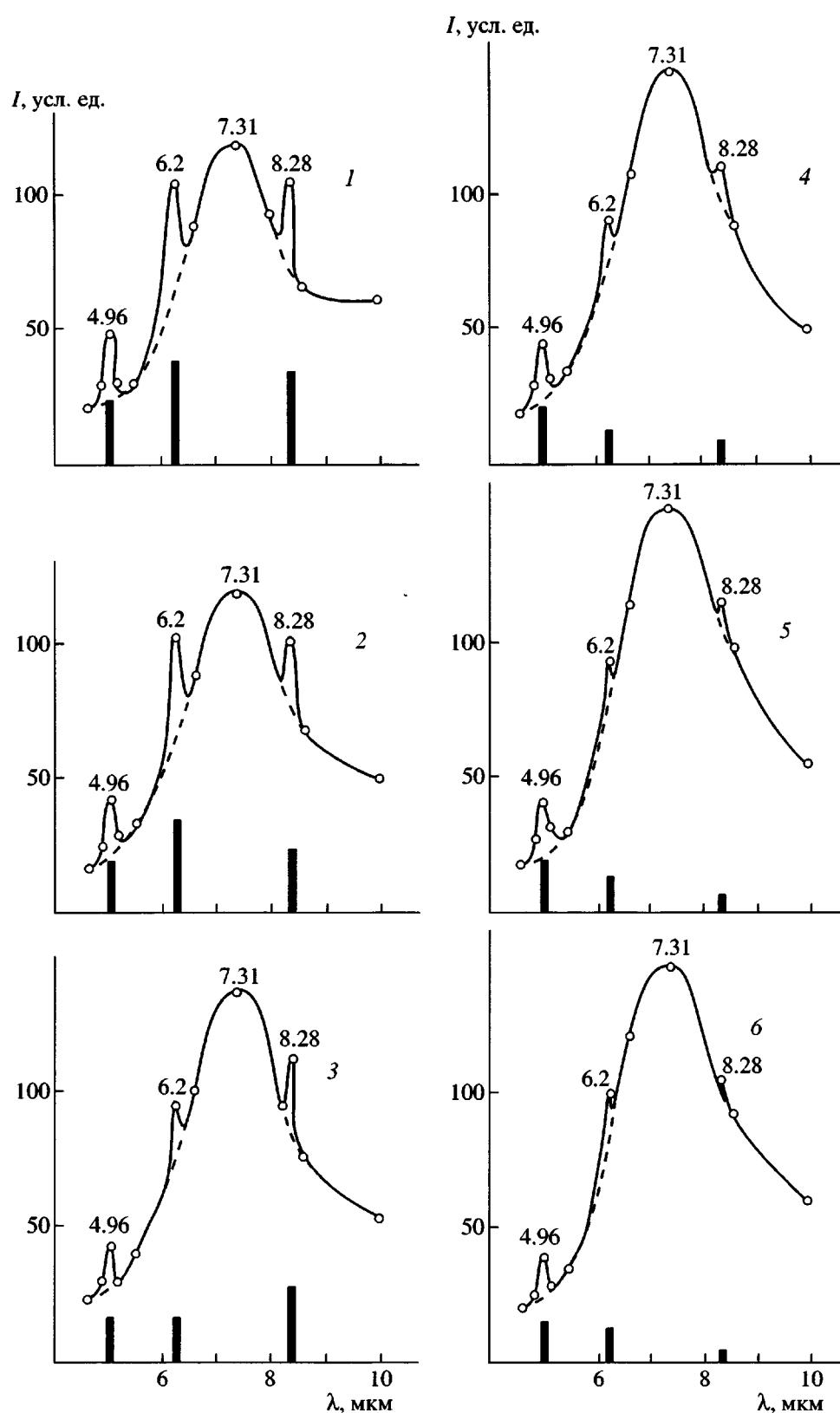


Рис. 2. Временная последовательность мгновенных спектров ИК-излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА. Под каждым спектром упрощенно в виде линий изображена его линейчатая компонента. Время 5 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 90 мкс (6).

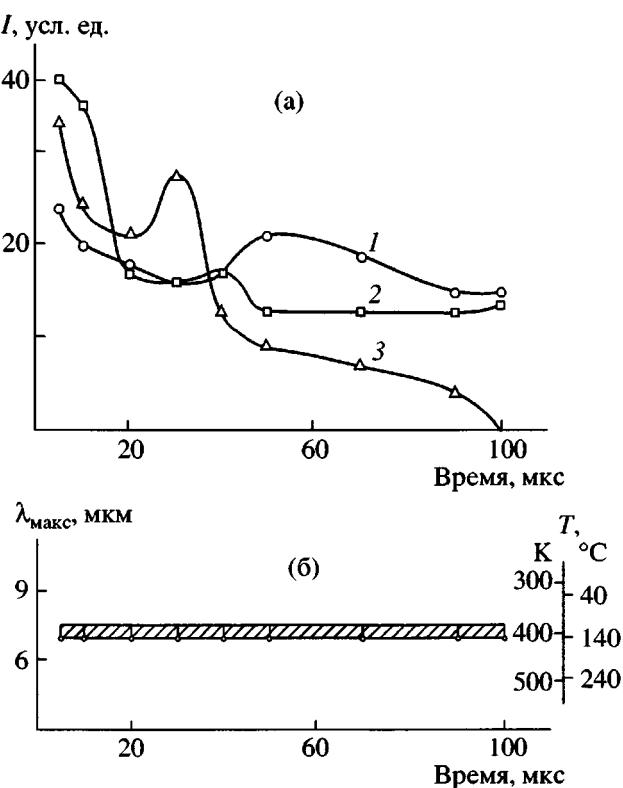


Рис. 3. Зависимость интенсивности всех трех линий линейчатой компоненты ИК-излучения от времени (а) и зависимость положения максимума планковской компоненты и соответствующей ему температуры излучающей зоны разрушения от времени (б). $\lambda = 4.96$ (1), 6.2 (2) и 8.28 мкм (3).

дает с моментом достижения субзвуковых значений (сотен м/с) скорости растущей магистральной трещины. Для времен менее 5 мкс надежные экспериментальные данные получить не удается.

Интенсивность линий на длине волн 4.96 и 6.02 мкм в течение первых 30 мкс убывает, затем немного возрастает, при 50–70 мкс проходит через максимум и снова медленно затухает. Интенсивность линии 8.28 мкм уменьшается в течение первых 30 мкс быстро, а затем в диапазоне 30–100 мкс медленно снижается практически до нуля. Сложный вид кинетики линейчатой компоненты свидетельствует о том, что в диапазоне времен 5–100 мкс происходит не только гибель колебательно-возбужденных состояний, возникших при разрыве образца, но и развитие каких-то процессов, приводящих к повторному появлению центров после разрыва образца. Дезактивация таких возбужденных состояний идет как в результате внутримолекулярной динамики и межмолеку-

лярных столкновений, так и по излучательному каналу. Температура во всем исследованном диапазоне времен остается практически постоянной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным результатом использованной в настоящей работе новой процедуры обработки экспериментальных данных является полученная временная последовательность мгновенных эмиссионных ИК-спектров для диапазона времен 5–100 мкс.

В настоящей работе обнаружены два новых важных факта.

Линейчатая компонента содержит не одну линию, а имеет вид фрагмента спектральной серии, состоящего из трех отдельных линий на длине волн 4.96 мкм (2016.13 cm^{-1}), 6.2 мкм (1612.9 cm^{-1}) и 8.28 мкм (1207.7 cm^{-1}).

Во всем диапазоне исследованных времен (5–100 мкс) смещения максимума кривой Планка и, следовательно, изменения температуры зоны разрушения не происходит. Максимум на кривой Планка располагается при 7–7.5 мкм, что соответствует температуре излучающей зоны (по закону Вина) 386–413 К (или 113–140°C).

Такая температура согласуется с другим экспериментальным фактом. В работе [10] отмечено отсутствие фосфоресцентной компоненты в кинетике механолюминесценции ПММА в том же диапазоне времен. Можно полагать, что в течение этого периода молекулярная подвижность в приграничном с СПР слое еще столь высока, что образовавшиеся в момент разрыва возбужденные триплетные состояния дезактивируются из-за межмолекулярных столкновений, а не по излучательному каналу, т.е. фосфоресценция тушится. Высокая молекулярная подвижность указывает на то, что температура СПР в течение этого времени не опускается ниже (по крайней мере T_c) 105–122°C.

К сожалению, кинетику остывания СПР от максимального значения температуры (в вершине распространяющейся с субзвуковой скоростью трещины) до 113–140°C в диапазоне времен 5–100 мкс не удается измерить. Это значит, что характерное время термолизации упругой энергии, запасенной в разорванных полимерных цепях, и

их остывания до температуры 113–140°C не превышает 10⁻⁶ с. Однако время термолизации не может быть меньше времени распространения волны разгрузки вдоль разорванной цепи, которое для макромолекулы с $M = 5 \times 10^5$ составляет порядка 10⁻⁹ с ($10^4 \text{ \AA} : 10^{13} \text{ \AA/s}$). Таким образом, остывание СПР до 113–140°C происходит, по-видимому, в наносекундном диапазоне времен.

Постоянство температуры излучающей нагретой зоны разрушения в диапазоне времен 5–100 мкс, вместо ожидаемого остывания, указывает, вероятно, на существование некоего экзотермического процесса. Поэтому определить значение температуры в вершине распространяющейся с субзвуковой скоростью трещины так, как это было сделано в работах [4, 8] с помощью экстраполяции к начальному моменту времени ($t = 0$), в данном случае, к сожалению, невозможно. Для определения температуры в вершине бегущей трещины, по-видимому, необходимы исследования кинетики и спектров ИК-излучения в диапазоне более коротких времен (0–5 мкс).

Экзотермические процессы при разрушении ПММА

Согласно известным из литературы [1–7] результатам исследования локального разогрева в зоне разрушения ПММА, температура в вершине трещины, распространяющейся с субзвуковой скоростью, может достигать нескольких сотен градусов.

Можно предположить, что к экзотермическим процессам, способным приводить к локальному разогреву зоны разрушения, относятся кристаллизация и полимеризация.

Ориентационная кристаллизация синдиотактической фракции ПММА

Промышленный ПММА не кристаллизуется. Кристаллизующиеся стереорегулярные формы ПММА (синдиотактическая и изотактическая) известны довольно давно, но их получают на специальных катализаторах. В промышленном ПММА доля синдиотактических звеньев достигает 80% и более [11]. Естественно предположить, что существует распределение синдиотактических блоков по длине. “Хвост” этого распределения обусловлен некоторым количеством синдиотактических блоков, длина которых достаточна

для их кристаллизации. Кристаллизация синдиотактических блоков в изотропном полимере обычно не происходит из-за топологических затруднений, связанных с их низкой концентрацией, разобщенностью и случайной ориентацией относительно друг друга.

Однако в области перед вершиной бегущей магистральной трещины, рассекающей образец полимера со скоростью сотни м/с, происходит одноосная вытяжка материала, способная приводить к ориентации и распрямлению полимерных цепей [12, 13]. При этом в случае достаточной локальной концентрации длинных синдиотактических блоков в растянутом материале они оказываются в окружении себе подобных и могут образовывать кристаллит.

К сожалению, в литературе нет данных об ориентационной кристаллизации при одноосной вытяжке аморфного ПММА. Однако можно предположить, что ориентационное упрочнение ($\sigma_p = 250 \text{ МПа}, \varepsilon_p = 25\%$) одноосно растягиваемых пленок ПММА в узком диапазоне температур 85–95°C (с максимумом при 90°C), наблюдавшееся в работах [14, 15], связано с протеканием ориентационной кристаллизации. Кроме того, для ПММА известно, что в тонком слое на поверхности разрушения полимерные цепи ориентированы перпендикулярно поверхности разрушения [16]. Ориентированное состояние полимера сохраняется очень долго – в течение нескольких месяцев. Этот факт указывает на то, что ориентационная кристаллизация может протекать и после разрыва полимерных цепей в приповерхностных слоях СПР.

Здесь уместно упомянуть результаты подробного исследования процесса ориентационной кристаллизации, сопровождающей одноосную вытяжку аморфного ПЭТФ, которую проводили в диапазоне 20–100°C [17]. Обнаружено, что ориентационная кристаллизация аморфного ПЭТФ реализуется только в узком диапазоне температур вытяжки 75–88°C. Размеры кристаллитов не превышают 37 Å, а степень кристалличности при температурах вытяжки 80–84°C достигает 44%.

Наряду с ориентационной кристаллизацией в тонком приповерхностном слое свежеобразованной поверхности разрушения ПММА происходит, по-видимому, и ориентационное стеклование.

Таблица 1. Значения энергии когезии, энталпии плавления и энергии образования (гибели) дырок при стекловании некоторых полимеров

| Полимер | Плотность энергии когезии, кДж/моль [18, табл. 8.8] | Энталпия плавления, кДж/моль | | Энергия образования (гибели) дырки, кДж/моль | |
|----------------------|---|------------------------------|-------------------|--|--------------------|
| | | [18, табл. 8.8] | [19, табл. II.10] | [20, табл. III.6] | [21] |
| ПЭ | 4.184 | 4.1 | 4.02 | 3.1 | — |
| ПП | 4.728 | 2.31 | — | 3.03 | — |
| Поли-4-метилпентен-1 | 4.728 | 9.5 | — | 4.477 | — |
| Цис-1,4-ПБ | 4.184 | 2.3 | 8.37 | — | 3.85 |
| Транс-1,4-ПБ | 4.184 | 0.9 | — | — | 2.72 |
| Цис-1,4-полизопрен | — | — | 4.4 | 3.66 | — |
| ПС | 4.142 | 9.7 | 8.37 | — | 5.02, 5.86, 6.276* |
| ПЭТФ | 5.02 | 2.24 | — | 4.6 | — |

* Увеличивается с ростом ММ полимера.

Можно полагать, что значения выделяющейся при исчезновении дырки энергии для одного и того же вещества близки для кристаллизации и стеклования. В табл. 1 для ряда полимеров представлены литературные данные по энергии когезии, энталпии плавления и энергии образования (гибели) дырок при стекловании. Как видно, значения энергии образования (гибели) дырки при стекловании для одних полимеров близки к значениям энталпии плавления, а для других – к энергии когезии. Различия в значениях энталпии плавления у авторов работ [18, 19], возможно, связаны с различиями в степени кристалличности и(или) ММР для одних и тех же полимеров или с различиями в расчетах, используемых при обработке экспериментальных данных.

Таким образом, тепловыделение, по-видимому, сопровождает процесс ориентационной кристаллизации как при одноосной вытяжке полимера в вершине растущей трещины еще до разрыва растягиваемых макромолекул, так и после их разрыва уже в образовавшемся тонком (0.5–2.0 мкм) [4, 7, 8, 16] слое ориентированного материала, граничащего с СПР.

Полимеризация метилметакрилата

Другими возможными источниками экзотермических процессов являются диссипация упругой энергии, запасенной в растянутых полимерных цепях после их разрыва, и реакция полимеризации ММА.

Диссипация упругой энергии, запасенной в разрываемых полимерных цепях, происходит только тогда, когда они рвутся, т.е. только в процессе рассечения образца магистральной трещиной в течение первых 7–9 мкс. Однако невысокое значение температуры зоны разрушения (113–140°C) уже при 5 мкс (рис. 3б), т.е. еще на стадии рассечения образца магистральной трещиной, указывает на то, что выделяемой в виде тепла упругой энергии, запасенной в разрываемых полимерных цепях, явно недостаточно, чтобы обеспечить значительный разогрев зоны разрушения. По-видимому, основная часть запасенной упругой энергии расходуется на стадии механодеструкции (деполимеризации) разорванных макромолекул, практически не оставляя избыточной колебательной энергии для нагревания окружающих макромолекул.

Постоянство температуры, наблюдаемое в течение многих десятков микросекунд после разрыва образца (рис. 3б), свидетельствует о протекании экзотермического процесса уже не в вершине растущей трещины, а на СПР. Таким процессом может быть полимеризация. Для протекания полимеризации на СПР имеются все необходимые условия: мономер (ММА), активные центры, температура. Мономер, выделение которого в момент разрыва регистрировали масс-спектрометрическим методом разные авторы [22, 23], образуется в результате механодеструкции (деполимеризации) разорванных полимерных цепей. Активные центры – свободные радикалы – возникают в результате разрыва полимерных цепей и последующих

вторичных реакций деполимеризации и передачи цепи. Температура СПР равна 113–140°C, т.е. вполне достаточна, чтобы обеспечить высокую скорость протекания полимеризации. При этом она не превышает предельную температуру полимеризации MMA $T_{\text{пред}} = \Delta H_{\text{пол}}/\Delta S = 470$ К (197°C) [24], т.е. и с точки зрения термодинамики реакция не запрещена.

Полимеризация экзотермична. Поэтому в ходе нее возможен переход растущего макрорадикала в колебательно-возбужденные состояния, дезактивация которых может осуществляться как безызлучательно в результате внутримолекулярной динамики и межмолекулярных столкновений, так и по излучательному каналу – в виде хемилюминесценции. В настоящее время никаких данных о хемилюминесценции в ИК-области спектра при полимеризации MMA в литературе нет. Однако известно, что многие газофазные бимолекулярные реакции, протекающие с большим тепловыделением, сопровождаются ИК-люминесценцией [25]. Поэтому по аналогии с ними можно предположить, что выделяемая в акте присоединения молекулы мономера энергия (равная теплоте реакции полимеризации MMA 58.16 кДж/моль [26]) частично расходуется на образование колебательно-возбужденных состояний на конце растущего макрорадикала. Дезактивация колебательно-возбужденных состояний может происходить по излучательному каналу как непосредственно с самого верхнего уровня $E = 58.16$ кДж/моль ($\omega = 4861.6$ см⁻¹, $\lambda = 2.05$ мкм), так и с более низких уровней. В последнем случае излучению с нижних уровней предшествует частичная безызлучательная дезактивация верхнего колебательно-возбужденного состояния в результате внутримолекулярной динамики или межмолекулярных столкновений. Реализация канала излучательной дезактивации возможна, по-видимому, только для макрорадикалов, растущих на самой СПР, так как для них роль конкурирующей безызлучательной дезактивации из-за межмолекулярных столкновений значительно меньше, чем для макрорадикалов, растущих внутри приповерхностного слоя.

Фазовая природа линейчатой компоненты ИК-излучения

Другим процессом, ответственным за наблюдаемую в спектре ИК-излучения линейчатую

компоненту (ИК-люминесценцию), может быть кристаллизация полимера. В литературе данных о существовании ИК-люминесценции при стеклованиях полимеров нет. Однако известен факт существования излучения при экзотермических фазовых переходах типа пар–жидкость и жидкость–кристалл. Этот вид излучения назван фазовым. Фазовое излучение пока исследовано мало. Впервые возможность существования фазового излучения была предсказана теоретически в работах [27, 28]. Экспериментальных работ, посвященных исследованию фазового излучения, очень мало [29–32]. Известны данные о фазовом излучении, сопровождающем кристаллизацию щелочно-галоидных кристаллов: LiF, NaBr, NaCl, NaI, KCl, KBr, KI [29, 30], PbCl₂ [29], сапфир (Al₂O₃) [31], а также при полиморфном превращении циклогексана из высокотемпературной кристаллической модификации в низкотемпературную [32]. Исследования фазового излучения у полимеров пока вообще отсутствуют, хотя теплота переходов расплав–кристалл известна [18]. Спектры фазового излучения для щелочно-галоидных кристаллов, PbCl₂ и сапфира представляют собой либо одну линию [29, 31], либо серию линий с длиной волны, характерной для данного вещества [30].

Рассмотрим кратко существующие теоретические представления о природе фазового излучения, изложенные в работах [27, 28]. В рамках простейшей двухуровневой модели фазового излучения, испускаемого при фазовом переходе, каждой фазе вещества соответствует свой уровень энергии. Поэтому при рассмотрении фазового перехода принимаются во внимание только два уровня, разделенных энергетической щелью. При переходе системы с верхнего энергетического уровня, соответствующего, например, состоянию расплыва, на нижний, соответствующий кристаллическому состоянию, выделяется энергия в виде излучения с частотой $v_0 = \Delta\Omega/h$ ($\Delta\Omega$ – скачок свободной энергии при фазовом переходе, h – постоянная Планка).

При более детальном рассмотрении на молекулярном уровне элементарного акта фазового перехода, например, присоединения молекулы из жидкой фазы к поверхности растущего кристалла, надо иметь в виду, что энергия, выделяющаяся в одном акте присоединения, может делиться между несколькими образовавшимися связями, соединяющими молекулу с ее соседями. При этом

каждая связь может возбуждаться и излучать независимо, т.е. переход может быть многоквантовым. Если все связи, соединяющие молекулу с соседями по кристаллу, одинаковы, то переход в более упорядоченную фазу должен сопровождаться излучением на частотах $\nu_n = n\Lambda/\bar{n} hN_A$ ($n = 1, 2, \dots$, n – число связей на молекулу, \bar{n} – координационное число, Λ – скрытая теплота фазового перехода, N_A – число Авогардо, h – постоянная Планка) [33].

В случае присоединения к поверхности кристалла одновременно целой группы молекул (клスター) возможно выделение энергии всех образовавшихся связей сразу одним квантам – генерация высших гармоник: $h\nu_m = m\hbar\nu_1$ ($m = 1, 2, \dots$).

Полный спектр излучения при кристаллизации молекул с одинаковыми межмолекулярными связями может быть описан сериальной формулой [33, 34]

$$\nu_{m,n} = (m + n/\bar{n})q/h,$$

где m – число связей, образовавшихся при присоединении ассоциата молекул (кластера) и излучающих всю свою энергию одновременно, кооперативно; n – число связей, образовавшихся при присоединении одной молекулы и излучающих всю свою энергию одновременно, кооперативно; \bar{n} – координационное число; q – теплота фазового перехода; h – постоянная Планка. Интенсивность излучения резко затухает с ростом m [34].

Сравнение экспериментальных результатов с теорией фазового излучения проведено в работе [30]. Получено хорошее совпадение положения линий в экспериментально зарегистрированном спектре фазового излучения, сопровождающего кристаллизацию LiF, со значениями $\lambda_{m,n}$, рассчитанными с помощью сериальной формулы.

В более сложных случаях, когда кристаллизуется вещество, молекулы которого соединяются с соседями связями разного типа, энергетические уровни в серии будут располагаться уже неэквидистантно, и сериальная формула, описывающая полный спектр излучения при переходе в упорядоченную фазу, должна иметь более сложный вид.

Проанализируем теперь экспериментальные результаты, представленные на рис. 2. На мгновенных спектрах присутствуют три пика ИК-лю-

минесценции: на длине волн 4.96, 6.2 и 8.28 мкм. Соответствующие им значения волновых чисел $\omega = 2016.13, 1612.9$ и 1207.73 см^{-1} могут рассматриваться как относящиеся к трем соседним энергетическим уровням. При этом следует иметь в виду, что полосы пропускания фильтров имеют “колоколообразную” форму с полушириной 40–50 см^{-1} , а перекрывание всего исследованного спектрального диапазона 4.57–9.87 мкм фильтрами было хотя и довольно равномерным, но не сплошным. Ширина неперекрытий участков спектра между соседними фильтрами составляла 60–80 см^{-1} . Поэтому значения длины волн всех зарегистрированных линий скорее всего соответствуют не истинным максимумам этих линий, а лишь положению случайных точек на их склонах.

Разница между положением первой линии и второй составляет $2016.13 - 1612.9 = 403.23 \text{ см}^{-1}$, а между положением второй и третьей – $1612.9 - 1207.73 = 405.17 \text{ см}^{-1}$. С учетом сказанного выше можно считать, что приведенные величины 403.23 и 405.17 см^{-1} не сильно отличаются друг от друга. Предположим, что расстояние между соседними уровнями одинаковы, т.е. они эквидистантны, и, по-видимому, являются членами единой серии $\omega_m = m\omega_1$. Определить шаг серии можно с помощью любой из трех линий. Возьмем, например, линию на длине волны 8.28 мкм. Разделив значение его волнового числа 1207.73 см^{-1} на 403.23 см^{-1} , получаем число 2.995, а при делении на 405.17 см^{-1} получаем число 2.98. Наиболее близким целым числом является 3. Поэтому можно считать, что линия на длине волны 8.28 мкм соответствует излучению с третьего энергетического уровня. Тогда для шага серии получаем величину $1207.73 \text{ см}^{-1} : 3 = 402.577 \text{ см}^{-1}$.

Определим номера других энергетических уровней n . Номер уровня для линии с длиной волны $\lambda = 4.96 \text{ мкм}$ ($\omega = 2016.13 \text{ см}^{-1}$) равен $n = 2016.13 : 402.577 = 5.01$, т.е. это пятый уровень. Номер уровня для линии с длиной волны $\lambda = 6.2 \text{ мкм}$ ($\omega = 1612.9 \text{ см}^{-1}$) равен $n = 1612.9 : 402.577 = 4.01$, т.е. это четвертый уровень, и наконец, номер уровня для линии с длиной волны $\lambda = 8.28 \text{ мкм}$ ($\omega = 1207.73 \text{ см}^{-1}$) равен $n = 1207.73 : 402.577 = 3$, т.е. это третий уровень.

Аналогично находим значения волновых чисел для второго и первого уровней: $\omega_2 = 805.154 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_2 = 12.42 \text{ мкм}$) и $\omega_1 = 402.577 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_1 = 24.84 \text{ мкм}$),

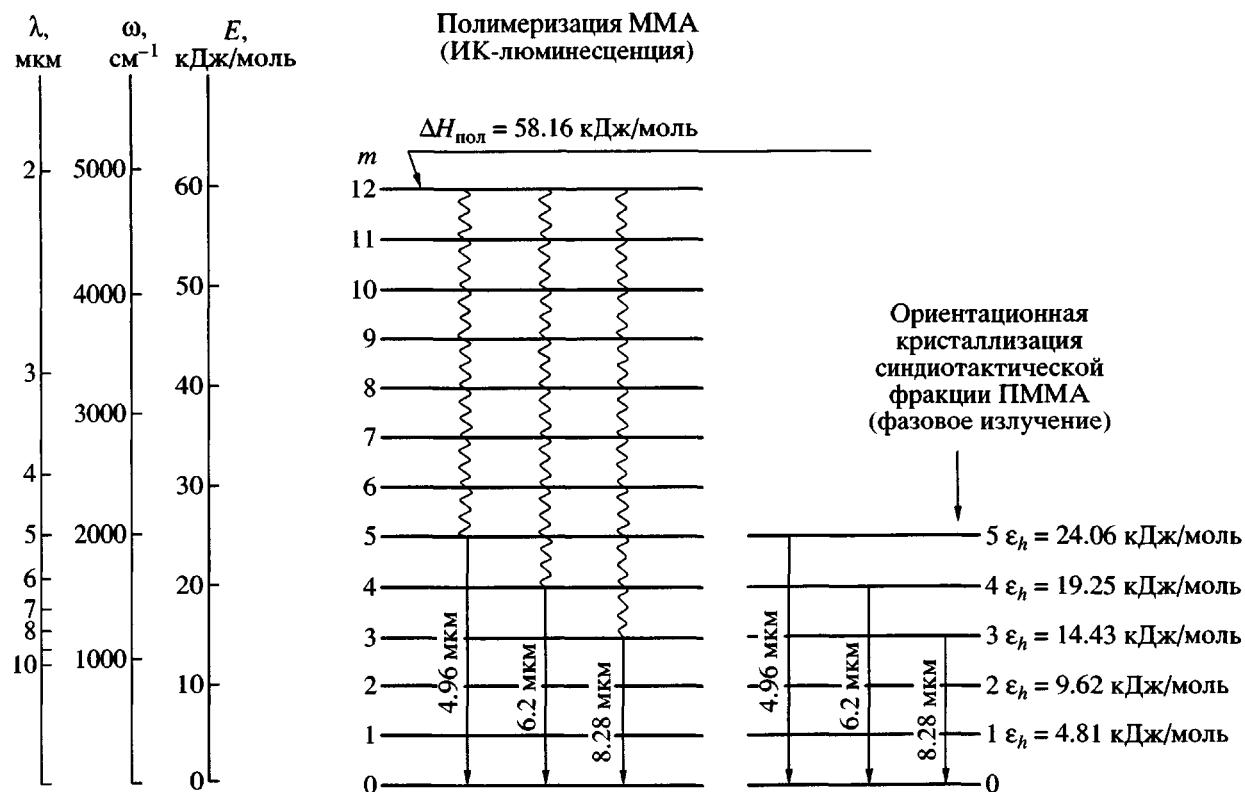


Рис. 4. Схема колебательных уровней m и каналов дезактивации колебательно-возбужденных состояний, образующихся на СПР в процессах полимеризации MMA на активном центре растущего макрорадикала в акте присоединения к нему молекулы мономера (1) и ориентационной кристаллизации синдиотактической фракции ПММА (2).

которые находятся уже за пределами исследованного в работе [4] спектрального диапазона.

Если предположить, что наблюдаемые линии в мгновенных спектрах ИК-люминесценции обусловлены хемилюминесценцией, сопровождающей полимеризацию, то скорее всего реализуется схема дезактивации колебательно-возбужденных состояний, представленная на рис. 4. Согласно этой упрощенной схеме, эквидистантность в расположении колебательных уровней сохраняется вплоть до самого высокого уровня, энергия которого равна значению теплоты полимеризации 58.16 кДж/моль ($\omega = 4861.6 \text{ см}^{-1}$). Определим номер самого высокого уровня – $4861.6 \text{ см}^{-1} : 402.577 \text{ см}^{-1} = 12.076$, т.е. это 12-й уровень. Дезактивация верхнего колебательно-возбужденного уровня идет в две стадии. На первой стадии происходит его частичная дезактивация, представляющая собой безызлучательный переход на один из промежуточных уровней в результате внутримолекулярной динамики или межмолекулярных столкновений. На второй стадии осуществляется

излучательная дезактивация промежуточных уровней в основное состояние. Хотя экспериментально зарегистрировано излучение при переходах только с третьего, четвертого и пятого уровней ($\lambda = 8.28, 6.2$ и $4.96 \mu\text{m}$ (рис. 2)), нельзя исключать также возможность излучательной дезактивации как с более низких уровней – первого ($\omega_1 = 402.577 \text{ см}^{-1}, \lambda_1 = 24.84 \mu\text{m}$) и второго ($\omega_2 = 805.15 \text{ см}^{-1}, \lambda_2 = 12.42 \mu\text{m}$), так и с более высоких – шестого ($\omega_6 = 2415.46 \text{ см}^{-1}, \lambda_6 = 4.14 \mu\text{m}$) и т.д. уровней.

Линейчатая компонента ИК-излучения и “дырочная” концепция стеклования Вундерлиха

Проанализируем линейчатую компоненту мгновенных спектров, представленных на рис. 2 с позиций фазового излучения. Согласно теории фазового излучения [27, 28], для определения частоты основной моды фазового излучения необходимо знать теплоту кристаллизации ПММА. Однако в настоящей работе объектом исследования яв-

лялся атактический (некристаллизующийся) ПММА. Поэтому трактовка линейчатой компоненты спектра ИК-излучения, сопровождающего процесс затвердевания приповерхностных слоев СПР, с позиции фазового излучения довольно спорна и требует тщательного обоснования.

Предполагая существование связи наблюдаемой линейчатой компоненты ИК-излучения с процессом ориентационной кристаллизации синдиатактической фракции, целесообразно обратиться к известным из литературы исследованиям температурной зависимости теплоемкости ПММА в области стеклования. Экспериментально регистрируемый скачок теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$ был проанализирован Вундерлихом [21] с помощью дырочной теории жидкости Хираи–Эйринга [35, 36]. Дырка характеризуется двумя параметрами: объемом V_h и энергией, затраченной на ее образование ϵ_h . Согласно Вундерлиху [21], появление дырки в полимере связано с “размораживанием” врачающейся подвижности простейшей молекулярной субъединицы звена полимерной цепи, элементарного ротатора, названного им “бусинкой”. “Бусинкой” может быть как отдельный атом внутри звена (например, атом эфирного кислорода), так и целые группы атомов, как внутренние, например CH_2 , ($\text{C}=\text{O}$), так и концевые, например CH_3 . Знание величины скачка теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$ позволяет рассчитать две величины: энергию образования дырки ϵ_h и число “бусинок” n на одно звено. Согласно полуэмпирическому правилу Вундерлиха, предложенному им в результате анализа экспериментальных данных для обширного круга полимеров, $\Delta C_p(T_c) = 11.3n$ кДж/моль К. Для ПММА в работе [20] получены следующие значения: $\epsilon_h = 4.812$ кДж/моль, $n = 3\text{--}4$.

Обращает на себя внимание факт совпадения этой величины ϵ_h и значения энергии первого колебательно-возбужденного уровня 4.816 кДж/моль ($\omega_1 = 402.577 \text{ см}^{-1}$), определенного в настоящей работе. Величина $n = 3\text{--}4$ указывает на кооперативный характер стеклования ПММА на уровне каждого отдельного звена полимерной цепи, состоящего из трех-четырех “бусинок”. Исходя из химического строения звена $\text{CH}_2-\text{C}(-\text{CH}_3)(-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)$, в нем можно выделить следующие “бусинки”: $\alpha\text{-CH}_3$, ($\text{C}=\text{O}$), О и $\beta\text{-CH}_3$. Различия химического строения “бусинок” предполагают различие значений величин ϵ_h , характерных для каждого вида

“бусинок”. Поэтому приведенная в работе [20] величина $\epsilon_h = 4.812$ кДж/моль является величиной, усредненной ($\bar{\epsilon}_h$) по перечисленному выше, характерному для звена ПММА, набору из трех – четырех “бусинок”. Экспериментально же наблюдается скачок теплоемкости, обусловленный не спонтанным замораживанием (размораживанием) отдельных “бусинок”, а кооперативным замораживанием (размораживанием) сразу всего набора, состоящего из трех-четырех “бусинок”, т.е. сразу всего мономерного звена полимерной цепи. Таким образом, при стекловании полимера в ходе его остывания должно происходить согласованное одновременное замораживание сразу всех трех-четырех “бусинок” звена и выделение суммарной энергии гибели соответствующих им дырок $\epsilon = \epsilon_{h1} + \epsilon_{h2} + \epsilon_{h3} + \epsilon_{h4}$ по излучательному каналу сразу в виде единых высокоэнергетических квантов с частотами $\omega_3 = 1207.73 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_4 = 1610.3 \text{ см}^{-1}$ и энергиями 14.43 ($3\bar{\epsilon}_h$) и 19.25 кДж/моль ($4\bar{\epsilon}_h$) соответственно. Значения частот двух наиболее интенсивных линий линейчатой компоненты ИК-излучения, сопровождающего остывание свежеобразованной поверхности разрушения ПММА, с высокой точностью совпадают со значениями рассчитанной в работе [20] энергии, выделяющейся при кооперативной гибели групп из трех и четырех дырок в процессе стеклования ПММА.

В табл. 2 представлены длина волн, волновые числа и энергия первых пяти мод, на которых может происходить фазовое излучение. Как следует из таблицы, значения длины волн λ_3 , λ_4 и λ_5 , рассчитанные в предположении эквидистантности энергетических уровней с шагом 402.577 см^{-1} , близки по величине к значениям длины волн экспериментально зарегистрированных линий линейчатой компоненты ИК-излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА (рис. 2). В последней колонке табл. 1 приведено усредненное значение энергии образования (гибели) дырки $\bar{\epsilon}_h$, полученное в работе [20] для ПММА, а также значения энергии, выделяющейся при одновременной гибели группы из трех-четырех дырок, характерной для мономерного звена полимерной цепи ПММА. Таким образом, наблюдаемая люминесценция, сопровождающая процесс ориентационной кристаллизации остаиваю-

Таблица 2. Моды линейчатой компоненты ИК-излучения и значения энергии образования (гибели) дырок в ПММА, полученные Wunderlich и Baur [20]

| Мода m | Длина волны λ , мкм | | Волновое число $\omega_{\text{расчет}}$, см $^{-1}$ | Энергия m -й моды E_m , кДж/моль | Энергия образования (гибели) n дырок $\varepsilon = n \bar{\varepsilon}_h$, кДж/моль |
|----------|-----------------------------|--------|---|---|---|
| | эксперимент | расчет | | | |
| 1 | — | 24.84 | 402.577 | 4.816 (E_1) | 4.81 ($n = 1$) |
| 2 | — | 12.42 | 805.152 | 9.63 ($2E_1$) | — |
| 3 | 8.28 | 8.28 | 1207.73 | 14.45 ($3E_1$) | 14.43 ($n = 3$) |
| 4 | 6.20 | 6.21 | 1610.304 | 19.26 ($4E_1$) | 19.25 ($n = 4$) |
| 5 | 4.96 | 4.97 | 2012.88 | 24.07 ($5E_1$) | — |

щей СПР, по-видимому, представляет собой фазовое излучение.

Следует отметить, что обсуждавшийся ранее механизм ориентационного стеклования подобен не только механизму ориентационной кристаллизации, но и механизму структурной релаксации аморфного полимера в стеклообразном состоянии. Структурная релаксация ПММА при $T < T_c$ исследована в работе [37] методами ДСК и динамическими методами. Анализ экспериментальных результатов проведен с позиций теории квазиточечных дефектов [38]. Получено значение энталпии образования одиночного дефекта в ПММА $\Delta H_F = 13.4$ кДж/моль. Эта величина близка к величине одновременного образования (гибели) группы из трех точечных дефектов Вундерлиха (“бусинок”), равной для ПММА 14.43 кДж/моль, и соответствует третьей гармонике фазового излучения. Этот факт также указывает на кооперативный характер замораживания при стекловании группы из трех “бусинок” Вундерлиха [39].

Здесь же следует отметить и результаты работы [40], согласно которой энергия образования поперечных мостиков при ориентационном стекловании ПММА равна 20.9–23.0 кДж/моль, что отвечает четвертой и пятой гармоникам фазового излучения (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектр ИК-излучения, сопровождающего механическое разрушение ПММА, состоит из двух компонент: непрерывной планковской (или тепловой) и линейчатой в виде фрагмента спектральной серии, состоящего из трех отдельных линий. Температура свежеобразованной поверхности разрушения в диапазоне времен ее существования 5–100 мкс не изменяется и составляет 113–140°C.

Постоянство температуры излучающей нагретой зоны разрушения вместо ожидаемого остывания, указывает, по-видимому, на протекание экзотермического процесса. Предложено рассматривать все три линии линейчатой компоненты в качестве единого фрагмента спектральной серии, возникающей в результате излучательной дезактивации трех соседних колебательно-возбужденных энергетических уровней. Вклад в линейчатую компоненту могут вносить два процесса: хемилюминесценция и фазовое излучение.

Хемилюминесценция может сопровождать реакцию полимеризации MMA на остывающей поверхности разрушения, когда ее температура опускается ниже предельного для ПММА значения 197°C (470 K). Экзотермичность полимеризации позволяет предположить, что выделяющаяся в акте присоединения молекулы мономера энергия (~58 кДж/моль) способна приводить к образованию на конце растущего макрорадикала колебательно-возбужденных состояний. Дезактивация этих состояний происходит либо обычным путем в результате внутримолекулярной динамики или межмолекулярных столкновений, либо по излучательному каналу, либо по смешанному варианту.

Фазовое излучение может сопровождать экзотермический процесс ориентационной кристаллизации остывающего приповерхностного слоя, начиная с момента, когда его температура опускается ниже 160°C. При ориентационной кристаллизации, как и при стекловании полимера, происходит замораживание элементарных фрагментов звена полимерной цепи – так называемых “бусинок” Вундерлиха [21]. Замораживание “бусинок” осуществляется кооперативным (согласованным одновременным) образованием группы межмолекулярных связей между атомами “бусинки” и соседних макромолекул. Образование каж-

дой отдельной межмолекулярной связи С...С, С...Н, С...О, О...Н и Н...Н – процесс слабо экзотермический (0.084–0.197 кДж/моль [41]). Можно полагать, что при замораживании “бусинки” энергия, выделяющаяся в акте согласованного одновременного образования сразу целой группы межмолекулярных связей, переводит “бусинку” в колебательно-возбужденное состояние, энергия которого равна шагу спектральной серии 4.82 кДж/моль. Это значение энергии первого колебательно-возбужденного уровня совпадает с величиной средней энергии, выделяющейся при замораживании одной “бусинки” [20]. Согласованное одновременное замораживание сразу группы “бусинок” полимерного звена, как процесс экзотермичный, сопровождается выделением энергии и может приводить к колебательному возбуждению сразу всего звена. Энергия колебательного возбуждения пропорциональна числу “бусинок” в звене, которое в случае ПММА равно 3–4, поэтому энергия возбуждения может составлять величину 14.43 или 19.25 кДж/моль. Дезактивация колебательно-возбужденных состояний звена полимерной цепи по излучательному каналу осуществляется испусканием единых высокоэнергетических квантов, соответствующих третьей ($\omega_3 = 1207.73 \text{ см}^{-1}$) и четвертой ($\omega_4 = 1610.3 \text{ см}^{-1}$) гармонике фазового излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller K.N.G., Fox P.G., Field J.E. // Proc. Roy. Soc. London A. 1975. V. 341. P. 537.
2. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савостин А.Я., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 1. С. 111.
3. Егоров Е.А., Томашевский Э.Е., Жиженков В.В. // Матер. II Всесоюз. семинара-совещания “Механизмы релаксационных процессов в стеклообразных системах”. Улан-Удэ, 1985.
4. Zarkhin L.S., Chikunov O.V., Salimonenko D.A. // Int. J. Miner. Proc. 1996. V. 44–45. P. 71.
5. Levy N., Rice J.R. // Physics of Strength and Plasticity / Ed. by Argon A.S. Cambridge, Mass: M.I.T. Press, 1969. P. 277.
6. Williams J.G. // Int. J. Fracture Mech. 1965. V. 1. P. 4; 1972. V. 8. P. 393.
7. Kambour P.P., Barker R.E. // J. Polym. Sci. A-2. 1966. V. 4. № 3. P. 359.
8. Салимоненко Д.А. Дипломная работа “Теплофизика бегущей трещины и ювелирной поверхности разрушения полиметилметакрилата”. М.: МФТИ, 1991.
9. Weichert R., Schonert K. // J. Mech. Phys. Sol. 1974. V. 22. № 2. P. 127.
10. Зархин Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1550.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 206.
12. Кауш Г. // Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
13. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
14. Бартенев Г.М., Цой Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2422.
15. Coj B., Karimov S.N., Lavrent'ev V.V. // Acta Polymerica. 1987. В. 38. № 1. S. 70.
16. Уолок И., Ньюман С. // Разрушение твердых полимеров / Под ред. Роузена Б. М.: Химия, 1971.
17. Андрианова Г.П., Попов Ю.В., Артамонова С.Д., Арутюнов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1230.
18. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
19. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
20. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
21. Wunderlich B. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 8. P. 1052.
22. Регель В.Р., Поздняков О.Ф., Амелин А.В., Глаголова Ю.А. // Матер. I Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Л.: ЛИЯФ, 1972. С. 198.
23. Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2291.
24. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 611.
25. Рабинович Б.С., Флауэрс М.С. Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966.
26. Eckegegren S., Ohrn O., Granath K., Kinell P.O. // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. № 1. P. 126.
27. Perel'man M.E. // Phys. Lett. A. 1971. V. 37. № 5. P. 411.

28. Перельман М.Е. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1030.
29. Татарченко В.А. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 2. С. 408.
30. Умаров Л.М., Татарченко В.А. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1146.
31. Татарченко В.А., Умаров Л.М. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 6. С. 1311.
32. Виноградов Е.А., Жижин Г.А. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 9. С. 2826.
33. Местиршишили А.Н., Перельман М.Е. // Тр. Ин-та кибернетики. Тбилиси, 1977. Т. III. С. 338.
34. Перельман М.Е. // Астрофизика (АН Арм. ССР). 1981. Т. 17. № 2. С. 383.
35. Hirai N., Eyring H. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. № 5. P. 810.
36. Hirai N., Eyring H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 131. P. 51.
37. Muzeau E., Vigier G., Vassouille R., Perez J. // Polymer. 1995. V. 36. № 3. P. 611.
38. Perez J., Cavaille J.Y., Etienne S., Jourdan C. // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23. P. 125.
39. Wunderlich B., Jones L.D. // J. Macromol. Sci., Phys. 1969. V. 3. № 1. P. 67.
40. Шишкин Н.И., Милагин М.Ф. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 10. С. 2681.
41. Lii J.-H., Allinger N.L. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 23. P. 8576.

Nature of Infrared Radiation Accompanying the Mechanical Fracture of Poly(methyl methacrylate)

L. S. Zarkhin

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

Abstract—The spectrum of infrared radiation accompanying the mechanical fracture of poly(methyl methacrylate) is shown to consist of two components: a continuous Planck component (the thermal one) and a line component in the form of three separate lines. It is suggested that the lines of the line component should be regarded as a fragment of the spectral series that emerges due to radiative deactivation of three adjacent vibrationally excited levels of the macromolecule. Two processes can contribute to the line component: chemiluminescence and phase radiation. Chemiluminescence may be due to the exothermal reaction of methyl methacrylate polymerization on the cooling fracture surface when its temperature falls below 197°C, which is the limiting value for poly(methyl methacrylate). Phase radiation may be due to orientational crystallization of syndiotactic PMMA blocks in the layer of the oriented polymer adjacent to the fracture surface. Orientational crystallization must be accompanied by generation of the upper harmonics of phase radiation. Experimentally recorded spectral lines at wavelengths of 8.28, 6.2, and 4.96 μm are found to correspond to the third, fourth, and fifth harmonics, respectively. The energy of the first harmonic (4.816 kJ/mol) coincides with the average energy (4.812 kJ/mol) of hole formation (termination) calculated by Wunderlich according to the experimental value of the heat capacity jump $\Delta C_p(T_c)$ for poly(methyl methacrylate). The temperature of the freshly formed fracture surface in the range of its lifetimes 5–100 μs remains invariable and equal to 113–140°C.