

УДК 541.64:539.3

ЭНЕРГЕТИКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2006 г. Л. С. Зархин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 27.09.2005 г.

Принята в печать 04.05.2006 г.

Экспериментально установлено, что молекулы мономера и воды, выделяющиеся при механическом разрушении ПММА, имеют бимодальное распределение по скоростям. У мономера первый пик распределения соответствует высокогенергетическим (“горячим”) (0.13–0.70 эВ) молекулам ММА, а второй пик – молекулам ММА с низкой энергией (0.016–0.060 эВ). На основании результатов проведенных ранее теоретических исследований механического разрыва полимерной цепи сделан вывод о том, что высокогенергетические молекулы мономера образуются непосредственно в акте механического разрыва цепи и имеют нетепловое происхождение. В бимодальном распределении по скоростям молекул окклюдиированной воды, десорбированных из субзвуковой трещины, первый пик относится к “горячим” молекулам с температурой 605 ± 180 К, а второй – к “холодным” с температурой 53 ± 5 К. Рассмотрен возможный механизм механодесорбции молекул окклюдиированной воды. Механодесорбция молекул воды происходит в результате передачи части колебательной энергии с фронта волны разгрузки, распространяющейся от места разрыва макромолекулы вдоль ее основной цепи, на боковые метилкарбоксилатные группы, удерживающие молекулы воды. Наряду с “горячими” молекулами воды обнаружено значительное количество “горячих” частиц свободного гидроксила. Механизм образования последних связан с двухъярусностью потенциала водородной связи и аналогичен механизму механодесорбции “горячих” молекул воды.

ВВЕДЕНИЕ

Механодеструкцию ПММА исследовали при механическом разрыве образцов в виде пленок и гантелеей [1, 2], а также при диспергировании предварительно измельченного полимера в вибромельнице [3, 4].

В работе [1] методом времяпролетной массспектрометрии изучали состав летучих продуктов, выделяющихся при разрыве гантелеобразных образцов ПММА в вакууме. Установлено, что основным продуктом механической деструкции является мономер (ММА), т.е. состав летучих продуктов, выделяемых при разрыве образцов ПММА, совпадает с составом летучих продуктов его термической деструкции (деполимеризации). Авторы [1] полагают, что этот факт может являться доказательством идентичности элементарных процессов распада макромолекул ПММА при механической и термической деструкции и

прямым подтверждением правильности предположения Журкова и Абасова [5] о том, что механическое разрушение можно рассматривать как термическую деструкцию, активированную напряжением.

В работах [6, 7] исследована кинетика выделения MMA из гантелеобразных образцов ПММА, находящихся под нагрузкой. Установлено, что мономер начинает выделяться уже с момента приложения нагрузки, а не только при разрыве образца. Этот факт, по мнению авторов, является доказательством того, что разрушение в материале развивается уже с момента приложения нагрузки. Установившаяся скорость выхода мономера экспоненциально зависит от приложенного напряжения, что подтверждает справедливость представлений кинетической теории прочности твердых тел, которая рассматривает разрушение полимеров как термофлуктуационный процесс последовательного разрыва химических связей. Обзор основных результатов эксперименталь-

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

ных исследований механодеструкции линейных полимеров представлен в монографии [8].

Образование свободных радикалов и мономера экспериментально обнаружил Бутягин при механическом диспергировании ПММА [3], а также полизобутилена и полиформальдегида [4]. Для объяснения полученных результатов автором была предложена гипотеза о том, что молекулы мономера являются продуктом деполимеризации "горячих" радикалов, образующихся при механическом разрыве макромолекулы. Подробнее механизм механодеструкции линейных полимеров, ведущую роль в котором играют колебательно-возбужденные ("горячие") радикалы, Бутягин обсуждает в работе [9].

В работе [2] методом времяпролетной масс-спектрометрии было установлено, что при разрыве гантелеобразных образцов из ПММА наряду с мономером выделяется окклюдирующая вода. Отличительная особенность масс-спектрометрического метода, разработанного в этой работе, заключалась в возможности регистрировать масс-спектрометром низкомолекулярные продукты, вылетающие непосредственно из зоны разрушения (из растущей трещины и со свежеобразованной поверхности разрушения) и пролетающие по прямой линии заданное фиксированное расстояние до ионного источника масс-спектрометра без столкновений со стенками вакуумной камеры. Такая схема установки в сочетании с синхронизацией запуска системы регистрации масс-спектров с моментом начала разрыва образца позволяла детектировать низкомолекулярные продукты механического разрушения с сохранением всего того запаса внутренней энергии (колебательной, вращательной и поступательной), который они приобрели в момент своего образования при механодеструкции полимерной цепи (и (или) десорбции). С помощью данного метода детектирования удалось определить кинетическую энергию поступательного движения молекул MMA и воды. Оказалось, что значения кинетической энергии поступательного движения этих молекул огромны: ~0.7 эВ у молекул MMA и ~0.23 эВ у молекул воды.

Аналогичные результаты (чрезвычайно высокие значения кинетической энергии поступательного движения) были получены в этой же работе для молекул ацетальдегида и воды, выделяющих-

ся при разрыве образца такой же формы и размеша из сетчатого эпоксиаминного полимера на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и метафенилендиамина (МФДА), а также в работе [10] для молекул этилбензола, выделяющихся при разрыве образцов из ПС.

Происхождение столь высоких значений кинетической энергии поступательного движения низкомолекулярных продуктов механодеструкции полимеров стало понятно лишь в ходе теоретического исследования механического разрыва полимерной цепи численным методом молекулярной динамики [11, 12].

Объектами исследования были одномерные цепочки, состоящие из 50 и 100 атомов углерода. Межатомное взаимодействие описывали потенциалом Морзе.

Установлено, что разрывы связей происходят по трем основным механизмам. Первый механизм, характерный только для первичных разрывов, связан со структурным переходом в наиболее растянутом участке полимерной цепи. В остальных двух механизмах, характерных как для первичных, так и для вторичных разрывов, ведущую роль играют уединенные нелинейные волны типа солитонов, являющиеся единственными высокоэнергетическими агентами процесса. В течение длительного времени (~10 пс) после разрыва растянутой цепи существенной термализации запасенной в ней энергии не происходит и никаких тепловых флуктуаций в общепринятое понимании [8] не наблюдается.

Обнаружено, что значительная часть упругой энергии, запасенной в растянутой цепи, после ее разрыва уносится низкомолекулярными фрагментами цепи, образовавшимися в результате ее механодеструкции. При разрыве одной цепи может образовываться несколько высокоэнергетических низкомолекулярных продуктов. Колебательная энергия оторвавшихся низкомолекулярных фрагментов в зависимости от их размеров изменяется от 1 до 20 эВ, а кинетическая энергия поступательного движения – от 0 до 2.2 эВ. Таким образом, теоретически установлено, что значения кинетической энергии поступательного движения образовавшихся в результате механодеструкции низкомолекулярных продуктов могут даже превосходить значения, полученные экспериментально в работах [2, 10].

В работах [11, 12] наряду с обнаруженными экспериментально различиями в энергии низкомолекулярных продуктов термо- и механодеструкции отмечено также различие в их составах для широкого круга полимеров. По мнению авторов, оба факта указывают на различие в механизмах процессов термо- и механодеструкции. В частности, сделан вывод о том, что механодеструкция в отличие от термодеструкции не является термофлуктуационным процессом.

Теоретическое исследование процесса механического разрыва полимерной цепи получило дальнейшее развитие в работе [13]. Как и в работах [11, 12], использовали численный метод молекулярной динамики. Однако объектами исследования служили уже не одномерные, а трехмерные модели парафинов (как аналогов полиэтилена). Модели парафинов содержали как атомы углерода, так и атомы водорода. Межатомные взаимодействия описывали с помощью потенциала Морзе в сочетании с потенциалом вида $(1/2)k_2(\theta - \theta_0)^2[1 + k_4(\theta - \theta_0)^4]$ для валентных углов θ , а также специальным потенциалом Бреннера [14].

В работе [13] было обнаружено, что перед разрывом растянутой трехмерной бреннеровской цепи в ней происходит структурный переход из состояния с равномерно растянутыми связями С–С основной цепи в состояние, характеризующееся чередованием удлиненных связей С–С с нерастянутыми (так называемое альтернированное состояние). Этот структурный переход аналогичен переходу, обнаруженному нами ранее [11, 12] при исследовании растяжения одномерных морзевских цепей. Причиной структурного перехода в растянутой бреннеровской цепи, как и в морзевской, является качественное скачкообразное изменение формы эффективного потенциала для любого внутреннего атома С основной цепи – превращение одноямного потенциала в двухъямный. Данный переход происходит при достижении деформации растягиваемой связи С–С значения, соответствующего точке перегиба на кривой потенциалов Морзе и Бреннера.

Дальнейшее растяжение участка полимерной цепи, С-атомы которого находятся уже в двухъямном состоянии, через некоторое время приводит к синхронному (почти мгновенному) разрыву удлиненных связей С–С. При этом перерастянутый альтернированный участок распадается на

низкомолекулярные фрагменты, содержащие по два соседних атома С основной цепи. Полагаем, что именно по указанной причине низкомолекулярные продукты механодеструкции линейных полимеров представляют собой просто молекулы мономера винилового типа.

Таким образом, в настоящее время известно о существовании значительных различий между термо- и механодеструкцией по таким параметрам, как состав и энергия низкомолекулярных продуктов [11, 12], а также длина зипа [3, 15, 16]. Что касается имеющихся представлений о механизмах указанных процессов, то для термодеструкции традиционно предполагается термофлуктуационный механизм, а механизм механодеструкции до сих пор не вполне ясен. Более глубокому пониманию его особенностей могло бы способствовать экспериментальное исследование полного энергетического спектра низкомолекулярных продуктов механодеструкции.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование наряду с высокоэнергетическими низкоэнергетическими (термализованных) продуктов механического разрушения ПММА. Для этого анализировали спектр времен пролета низкомолекулярных продуктов механического разрушения в диапазоне 0–5000 мкс, значительно более широком, чем в работе [2] (20–200 мкс).

МАТЕРИАЛЫ И АППАРАТУРА

Исследование состава низкомолекулярных продуктов механодеструкции и кинетики их выделения из зоны разрушения полимера (из вершины растущей трещины и со свежеобразованной поверхности разрушения) производили на описанной в работе [17] установке, состоящей из высоковакуумной камеры, времяпролетного масс-спектрометра (типа МСХ-3А или МСХ-4), детектора ИК-излучения и системы фотографической регистрации масс-спектров с экрана электронно-лучевого осциллографа. В высоковакуумной камере было смонтировано приспособление для механического разрушения твердого образца в форме гантели. Рабочий вакуум составлял 10^{-7} – 10^{-6} мм рт. ст. Разрушение образцов производили при комнатной температуре. В схему электронники времяпролетного масс-спектрометра были внесены изменения, которые обеспечили работу системы регистрации масс-спектров в ждущем режиме.

Возможность работы в ждущем режиме позволила исследовать однократный и быстропротекающий (10^{-6} – 10^{-2} с) процесс выброса летучих продуктов из рассекающей образец трещины. Запуск масс-спектрометра осуществлялся передним фронтом импульса ИК-излучения, возникающего на начальной стадии рассечения образца магистральной трещиной, распространяющейся с субзвуковой скоростью. В качестве детектора ИК-излучения использовали полупроводниковый фоторезистор на основе германия, легированного золотом (Ge : Au), охлажденный до 77 К.

Фотографирование с экрана осциллографа осуществляли на неподвижную фотопленку с помощью обычного фотоаппарата (типа "Зенит"), что позволяло на одном кадре регистрировать от одного до десяти последовательных масс-спектров и давало возможность изучать кинетику в диапазоне малых времен (до ~ 200 мкс). Для исследования кинетики на больших временах (до 10–20 мс) фотографирование с экрана осциллографа производили с помощью специальной фотокамеры барабанного типа ФК-1М, в которой фотопленка длиной 1 м была закреплена на наружной окружности вращающегося барабана. Вращение барабана обеспечивало линейную скорость перемещения фотопленки до 75 м/с. Направление перемещения фотопленки было перпендикулярно линии развертки масс-спектра на экране осциллографа. В таком режиме изображения следующих друг за другом масс-спектров располагались на фотопленке одно под другим. Использовали двухлучевой осциллограф. На один луч подавали сигнал с масс-спектрометра, а на другой – с таймера для индикации меток времени.

Конструкция масс-спектрометрической части установки позволяла детектировать и регистрировать молекулярные продукты механического разрушения твердого материала, попадающие в ионный источник масс-спектрометра непосредственно из зоны разрушения. С этой целью между образцом и ионным источником масс-спектрометра была установлена система из шести последовательно расположенных диафрагм, пропускающая только молекулы, летящие по прямой линии в узком телесном угле. На этой прямой линии (оси установки) были расположены центр источника молекул (зона разрушения), центры диафрагм и центр детектора, т.е. центр первой сетки ионного источника масс-спектрометра. Система

диафрагм обеспечивает беспрепятственное попадание в ионный источник масс-спектрометра молекул, летящих вдоль заданной прямой линии, и исключает попадание в него молекул, отраженных от стенок вакуумной камеры.

Образцы ПММА в форме гантеля изготавливали из промышленного листового оргстекла. Рабочая часть гантеля имела диаметр 5 и длину 10 мм. Посредине рабочей части образца наносили надрез, чтобы обеспечить разрыв образца в заданном месте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При разрыве гантеля из ПММА выделяется только два низкомолекулярных продукта: мономер (ММА) и вода. Масс-спектр MMA состоит из девяти основных линий осколочных ионов [18]. Наиболее интенсивной является линия с $m/e = 41$. Масс-спектр фоновой воды состоит из трех линий основных осколочных ионов: $m/e = 17$ (17.5%), 18 (100%) и 19 (5–6%). В масс-спектре воды, выделяющейся из зоны разрушения, отмечено повышенное содержание ионов OH^+ ($m/e = 17$). Причем если в масс-спектре фоновой воды доля ионов OH^+ составляет 14–15%, то в масс-спектре воды, выделившейся из зоны разрушения, доля ионов OH^+ достигает для некоторых образцов 45–65%, т.е. налицо трех–четырехкратное превышение содержания ионов OH^+ над нормой.

На рис. 1 представлено изменение во времени интенсивности самой большой линии в масс-спектре MMA ($m/e = 41$) для двух одинаковых образцов: А (кривая 1) и Б (кривая 2). Интенсивность линии пропорциональна парциальному давлению паров мономера в ионном источнике масс-спектрометра, который находится на расстоянии 115 мм от источника эмиссии мономера – зоны разрушения исследуемого полимерного образца. Нулевой момент времени (момент запуска системы регистрации масс-спектров) соответствует разрыву образца, точнее началу стадии рассечения образца субзвуковой трещиной.

На кинетических кривых рис. 1 можно выделить четыре стадии.

На первой стадии, длившейся от 0 до ~ 50 мкс, мономер еще не обнаруживается – интенсивность линии масс-спектра MMA с $m/e = 41$ равна нулю.

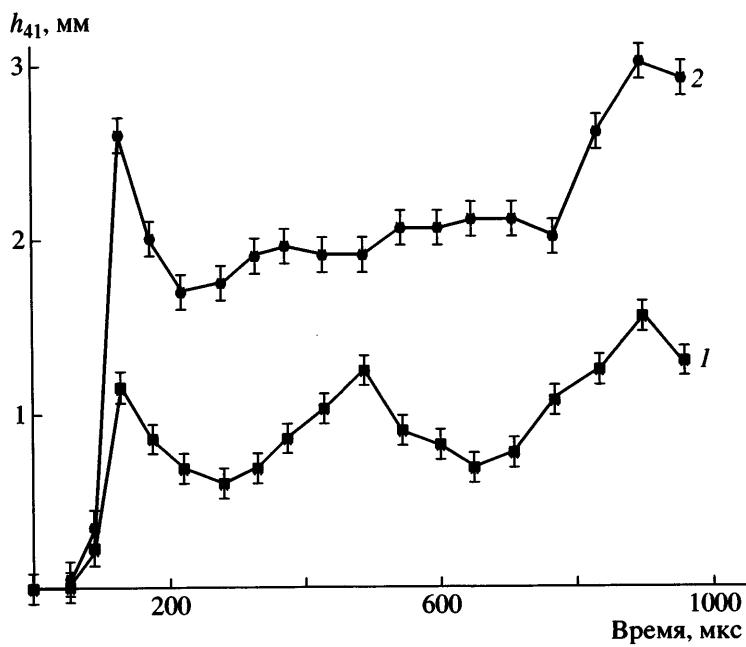


Рис. 1. Изменение во времени интенсивности линии $m/e = 41$ в масс-спектре MMA для образцов А (1) и Б (2).

На второй стадии (в диапазоне от 50 до ~200 мкс) парциальное давление MMA резко нарастает и при 130 мкс достигает первого максимума. Его положение на оси времен пролета (~130 мкс) хорошо воспроизводится на кинетических кривых.

Третья стадия (от ~200 мкс до 650–750 мкс) содержит второй максимум (как на кривой 1) или неровное плато (как на кривой 2).

На четвертой стадии (от ~750 до ~4500 мкс) происходит медленное нарастание парциального давления мономера. Однако нарастание является не монотонным, а модулированным нерегулярными колебаниями разной амплитуды. На рис. 1 показан только начальный участок четвертой стадии кинетики (от ~750 до ~1000 мкс).

На рис. 2 представлены кинетические кривые для линий в масс-спектрах воды ($m/e = 19$, кривая 1) и MMA ($m/e = 41$, кривая 2) для образца А. Вода всегда присутствует в масс-спектре остаточных газов. Поэтому на рис. 2 все значения ординат на кинетической кривой 1 для воды уменьшены на величину интенсивности соответствующей линии для фоновой воды. Интенсивность главной линии масс-спектра воды ($m/e = 18$) в ~10 раз превышает интенсивность главной линии масс-спектра MMA ($m/e = 41$). Такое же соотношение наблюдается

между суммами интенсивностей всех линий в масс-спектрах воды и MMA.

Как видно на рис. 2, кинетические кривые для воды и MMA имеют качественное сходство. (Начальный участок четвертой стадии на кривой 1 не представлен.) Различие заключается в форме пиков на первой и второй стадиях кинетики (в положении пиков на оси времен пролета, их протяженности и соотношении интенсивностей).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ кинетической кривой. Связь разных стадий кинетики с источниками образования летучих продуктов

Как следует из кинетических кривых, представленных на рис. 1 и 2, на начальном участке парциальное давление паров MMA и воды равно нулю. Этот факт свидетельствует об отсутствии выделения летучих продуктов из растягиваемого образца вплоть до момента его разрыва. Всю последующую кинетику целесообразно рассматривать как состоящую из двух последовательных этапов.

На первом этапе в интервале времен от 0 до некоторой величины $t_{\text{столкн}}$ масс-спектрометр детектирует только те молекулы, которые вылете-

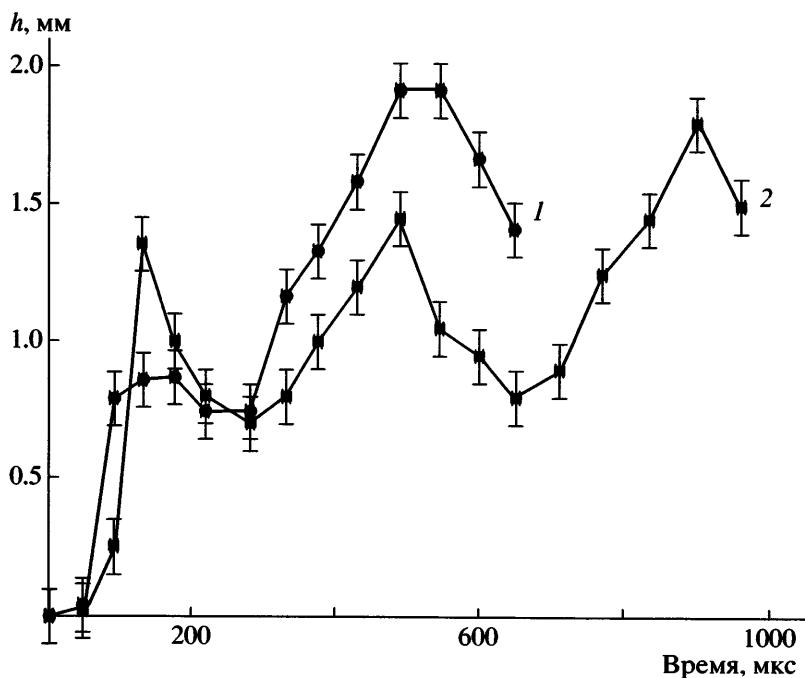


Рис. 2. Изменение во времени интенсивностей линий $m/e = 19$ в масс-спектре воды (1) и $m/e = 41$ в масс-спектре MMA (2) для образца А.

ли из зоны разрушения и долетели до ионного источника масс-спектрометра по прямой линии, ни разу не столкнувшись со стенками вакуумной камеры и между собой, и, таким образом, сохранив всю свою внутреннюю энергию.

На следующем этапе, делящемся от момента $t_{\text{столкн}}$ до 4000–5000 мкс, наряду с самыми медленными (низкоэнергетическими) молекулами, ни разу не столкнувшимися со стенками камеры и друг с другом, детектируются также и молекулы, испытавшие одно или более столкновений и потерявшие вследствие этого часть своей энергии.

При анализе экспериментальных результатов мы будем основываться на предположении о том, что большая часть (основной выброс) низкомолекулярных продуктов механодеструкции (ММА и воды) выделяется из зоны разрушения при рассечении образца магистральной трещиной, распространяющейся с субзвуковой скоростью, т.е. в течение первых ~ 10 мкс процесса разрушения. Данное предположение основано на том, что именно на этой стадии разрушения полимера происходят самые высокоэнергетические процессы диссипации упругой энергии, запасенной в разрываемых макромолекулах. Указанные процессы непосредственно связаны с разрывами

полимерных цепей и образованием высокоэнергетических низкомолекулярных продуктов механодеструкции [2, 11–13].

На следующей стадии разрушения происходит уже только релаксация свежеобразованной поверхности разрушения при температуре 113–140°C [19], которая сопровождается десорбией молекул MMA и воды, окклюдированных в приграничном со свежеобразованной поверхностью разрушения слое полимера. Полагаем, что выделение молекул MMA обусловлено диффузионной поставкой окклюдированного мономера из приповерхностных слоев полимера к свежеобразованной поверхности разрушения и последующей конкуренцией двух противоположных процессов: десорбции молекул мономера со свежеобразованной поверхности разрушения в вакуум и иммобилизации их посредством полимеризации на свободных макрорадикалах, образовавшихся в результате механического разрыва полимерных цепей [3]. По-видимому, именно протекание экзотермической реакции полимеризации обеспечивает поддержание температуры свежеобразованной поверхности разрушения на уровне 113–140°C [19]. Постепенное замедление этой реакции, связанное с уменьшением диффузионной поставки к свежеобразованной поверхности разру-

шения окклюдированного мономера и с постепенной гибелью свободных макрорадикалов, приведет к уменьшению количества выделяющегося тепла, понижению температуры свежеобразованной поверхности разрушения, торможению диффузии MMA из приповерхностных слоев полимера к свежеобразованной поверхности разрушения и десорбции молекул мономера с нее в вакуум.

Таким образом, можно полагать, что выделение молекул мономера со свежеобразованной поверхности разрушения происходит значительно медленнее, чем из вершины бегущей трещины на стадии разрыва образца.

Рассмотрим стадии кинетики MMA, относящиеся к диапазону времен от 0 до $t_{\text{столкн}}$ (рис. 1 и 2). В течение первых ~50 мкс мономер еще не обнаруживается, что свидетельствует об отсутствии заметного выделения MMA из нагруженного (растянутого), но еще не разорванного образца ПММА. Резкое нарастание парциального давления MMA на временах ~100–130 мкс, завершающееся максимумом на 130 мкс, связано с прилетом из зоны разрушения (вершины распространяющейся трещины) первых наиболее быстрых (высокоэнергетических, “горячих”) молекул MMA.

Второй пик в диапазоне ~400–600 мкс с максимумом на ~490 мкс связан с прилетом десорбированных со свежеобразованной поверхности разрушения молекул MMA и воды с низкими энергиями. Происхождение молекул MMA с низкими энергиями может быть связано как с мономером, окклюдированным в ПММА, так и с одиночными актами нецепной деполимеризации разруженных и либо еще горячих, либо уже термализованных до температуры свежеобразованной поверхности разрушения (113–140°C [19]) концевых макрорадикалов, образовавшихся при разрыве полимерной цепи.

Значительная протяженность стадии, содержащей второй пик, возможно, обусловлена тем, что в течение длительного времени (более 100 мкс) сохраняется повышенная (113–140°C) температура свежеобразованной поверхности разрушения [19].

Оценим величину $t_{\text{столкн}}$. Величина $t_{\text{столкн}}$ – это время прилета первых отраженных молекул

MMA, т.е. тех наиболее быстрых летучих продуктов механического разрушения, которые испытали только одно отражение от противоположной (по отношению к диафрагме) стенки вакуумной камеры:

$$t_{\text{столкн}} = (L_{\text{прям}} + 2L_{\text{стенки}})/v_{\text{горяч}},$$

где $L_{\text{прям}} = 0.115$ м – расстояние от образца до ионного источника масс-спектрометра, $L_{\text{стенки}} = 0.07$ м – расстояние от образца до противоположной (по отношению к диафрагме) стенки вакуумной камеры, $v_{\text{горяч}} = L_{\text{прям}}/t_{\text{max}} = 885$ м/с – скорость наиболее быстрых (“горячих”) молекул MMA, время пролета которых t_{max} соответствует первому максимуму на кинетических кривых (рис. 1) и равно 130 мкс. Расчеты приводят к величине $t_{\text{столкн}} = 290$ мкс. При таком времени на кинетической кривой должен существовать пик. Однако, как следует из кривой 1 на рис. 1, в интервале времен 200–400 мкс ни одного пика на фоне протяженного минимума не наблюдается, а на кривой 2 слабый максимум обнаруживается лишь на ~380 мкс. Следовательно, быстрые молекулы, испытавшие только одно упругое соударение с противоположной стенкой вакуумной камеры, рассеиваются и практически не выходят из нее через систему диафрагм и в масс-спектрометр не попадают.

Как видно из рис. 1, после второго пика с максимумом при ~490 мкс в диапазоне времен 600–700 мкс на кинетической кривой 1 наблюдается минимум. Последующий рост интенсивности связан, по-видимому, с тем, что возникающий при разрыве образца выброс летучих продуктов приводит к снижению в течение нескольких секунд вакуума в камере с 10^{-7} – 10^{-6} до 10^{-3} – 10^{-2} мм рт. ст. Данное обстоятельство позволяет предположить, что на временах, превышающих ~650 мкс, длина свободного пробега молекул в вакуумной камере становится значительно меньше ее внутренних размеров. Поэтому наряду с соударениями молекул со стенками камеры происходят столкновения молекул между собой и, как следствие, их рассеяние во всех направлениях. Вакуумная камера на несколько секунд (пока диффузионный насос не откачивает выделившиеся летучие продукты) превращается в эффузионный источник. Таким образом, на временах от ~650 до 4000–5000 мкс кинетическая кривая фактически представляет собой начальный участок еще неустановившего-

ся режима истечения молекул из эффиционального источника.

Из этих рассуждений следует, что величина $t_{\text{столкн}}$, отделяющая первый этап кинетики (детектирование с прямого пролета) от второго (эффиционального), находится в диапазоне 600–700 мкс.

Можно полагать, что плохая воспроизводимость величины парциального давления мономера (на рис. 1 ординаты кривых 1 и 2 отличаются в ~2 раза) связана с разбросом в величине отклонения от оси установки (вверх или вниз) места распространения магистральной трещины у разных образцов.

Хорошая воспроизводимость положения первого максимума обусловлена, видимо, тем, что на этой стадии кинетики в детектор попадают продукты, вылетевшие непосредственно из вершины растущей субзвуковой трещины. В таких условиях прямому пролету молекул из вершины трещины в детектор никакие неровности рельефа расходящихся берегов трещины не мешают.

Плохая воспроизводимость второго максимума также связана с его происхождением. На этих временах в детектор попадают главным образом те молекулы, которые десорбируются со свежеобразованной поверхности разрушения и летят к детектору под очень малым углом к свежеобразованной поверхности разрушения. Естественно, при такой траектории полета молекулы шероховатость свежеобразованной поверхности разрушения является существенным препятствием на пути молекулы к детектору. Разброс в характере рельефа свежеобразованной поверхности разрушения обусловлен спецификой распространения трещины у разных образцов, и это может быть причиной плохой воспроизводимости второго максимума.

Распределение молекул MMA и воды по скоростям

Регистрируемое экспериментально распределение молекул по временам пролета (рис. 1 и 2) преобразуется в распределение молекул по скоростям с помощью выражения $v = L/t$, где v – скорость молекул, достигших детектора в момент времени t , считая от момента разрыва образца (точнее от начала рассечения образца субзвуково-

вой трещиной), а L – расстояние от образца до ионного источника.

Рассчитанные таким способом распределения по скоростям молекул MMA и воды представлены на рис. 3 и 4. Для сравнения на этих же рисунках приведены максвелловские распределения молекул по скоростям, соответствующие температуре свежеобразованной поверхности разрушения 400 К [19].

Кинетическую энергию поступательного движения E молекул, вылетевших из зоны разрушения образца, определяли по формуле $E = mv^2/2$ (m – масса молекулы, $v = L/t$ – скорость молекулы, t – время пролета молекулой расстояния L).

Трансляционную температуру молекул рассчитывали по формуле $T = (mv_{\max}^2)/2k$, где m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана, v_{\max} – скорость молекул, соответствующая максимуму функции максвелловского распределения молекул по скоростям

$$F(v) = (4/\sqrt{\pi})(\sqrt{m/2kT})^3 v^2 \exp(-mv^2/2kT)$$

Как следует из рис. 3, распределение молекул MMA по скоростям является бимодальным. Первый (высокоскоростной) максимум I соответствует “горячим” летучим продуктам механодеструкции, трансляционная “температура” которых равна 4885 ± 750 К, а кинетическая энергия поступательного движения 0.16–0.70 эВ (0.41 эВ в максимуме). Второй (низкоскоростной) максимум II отвечает значительно более “холодным” молекулам, имеющим кинетическую энергию поступательного движения 0.016–0.060 эВ и трансляционную температуру 325 ± 15 К, которая ниже температуры свежеобразованной поверхности разрушения (400 К).

Представленное на рис. 4 распределение по скоростям молекул воды также является бимодальным. Первый максимум соответствует “горячим” молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых 0.040–0.074 эВ (0.055 эВ в максимуме), а трансляционная температура – 605 ± 180 К. Второй максимум относится к очень “холодным” молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых 0.003–0.011 эВ, а трансляционная температура 53 ± 5 К, т.е. значительно ниже температуры све-

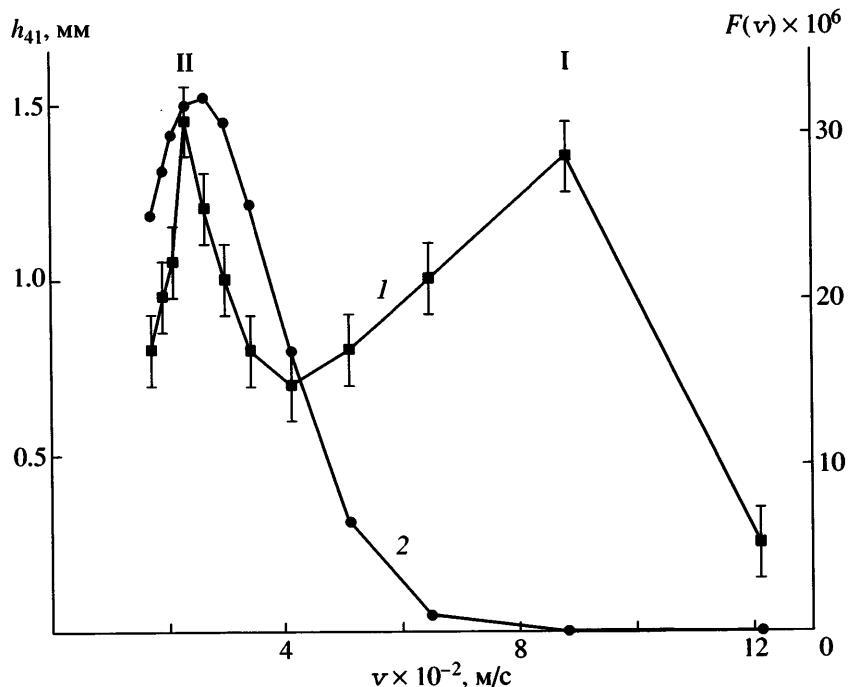


Рис. 3. Распределение по скоростям молекул ММА, эмиттированных из субзвуковой трещины (I), и максвелловское распределение для температуры свежеобразованной поверхности разрушения 400 К (2). Пояснения в тексте.

жеобразованной поверхности разрушения (400 К) и даже комнатной температуры (293 К).

Возможные механизмы образования низкомолекулярных продуктов механодеструкции и механодесорбции

Происхождение “горячих” и “холодных” молекул ММА. Рассмотрим существующие представления о происхождении мономера, выделяющегося при механическом разрушении ПММА.

По мнению авторов монографии [8], мономер при механодеструкции ПММА образуется в результате деполимеризации ненапряженных концевых макрорадикалов, причем “на распад концевых макрорадикалов напряжение не влияет, поскольку разорванные концы макромолекул не несут нагрузку”.

Бутягин в работах [3, 4, 9] экспериментально обнаружил и изучил образование свободных радикалов и мономера в процессе механического диспергирования ПММА при 20°C [3], а также полизобутилена и полиформальдегида при -78°C [4]. Было установлено, что разрыв одной полимерной цепи сопровождается выбрасыванием

нескольких мономерных звеньев. На основании этого экспериментального факта автор считает, что механодеструкция линейных полимеров представляет собой деполимеризацию свободных макрорадикалов, образовавшихся при разрыве растянутой цепи и обладающих избыточной колебательной энергией, так называемых “горячих” макрорадикалов.

В работе [9] Бутягин предполагает, что в упругонапряженном полимере деформированы главным образом связи скелета полимерной цепи, несущие на себе механическую нагрузку, и именно на этих связях при разгрузке после разрыва цепи будет выделяться колебательная энергия. Весь поток рассеиваемой упругой энергии проходит через связи основной цепи, переводя их в колебательно-возбужденное состояние. За время жизни колебательно-возбужденного состояния (порядка 10⁻¹¹ с) энергия возбуждения может либо перейти на другие степени свободы системы, либо вызвать механохимическую реакцию.

Иными словами, упругая энергия, запасенная в разорванной полимерной цепи, на некотором (до-статочно протяженном) участке концевого макрорадикала за времена порядка 10⁻¹¹ с полностью

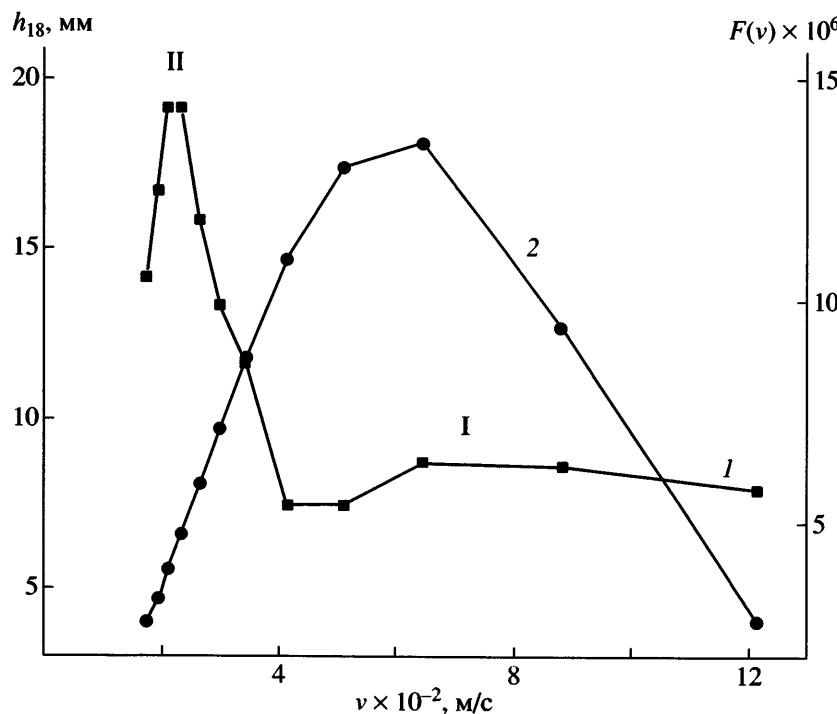


Рис. 4. Распределение по скоростям молекул воды, эмиттированных из зоны механического разрушения ПММА (1) и максвелловское распределение для температуры свежеобразованной поверхности разрушения 400 К (2). Пояснения в тексте.

переходит в колебательную энергию и тем самым превращается в тепло. Согласно приведенным в работах [4, 9] численным оценкам, величина энергии деформации связей (упругой энергии), превращенной в тепло, равна ~42 кДж/моль, что соответствует ~5000 К. При такой огромной температуре не только рассматриваемый участок “горячего” концевого макрорадикала ПММА должен полностью деполимеризоваться, но и образовавшиеся молекулы MMA должны распасться на мелкие фрагменты, такие, как молекулы CH_4 , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, двух- и трехатомные структуры и даже отдельные атомы H, C и O. Однако в реальности это не происходит, поскольку при разрыве образца из ПММА масс-спектрометрически регистрируются только MMA и вода.

У всех исследованных в работах [3, 4] полимеров (ПММА, полизобутилен, полиформальдегид) количество выделяющихся молекул мономера превышает концентрацию образовавшихся радикалов всего в несколько раз, т.е. избыток колебательной энергии хватает для отщепления всего лишь нескольких мономерных звеньев. Значит, механодеструкция вряд ли протекает по

цепному механизму, характерному для обычной термической деполимеризации, – слишком мала длина зипа. Ведь для обычной термической деполимеризации при 220°C (а также для фотоинициированной деполимеризации при 175°C) длина зипа для ПММА равна тысячам мономерных звеньев [15, 16], т.е. на три порядка больше, чем при механодеструкции [3].

Длина зипа зависит от температуры, так как по определению представляет собой отношение скорости отщепления молекул мономера к сумме скоростей обрыва и передачи цепи. А каждая из констант скоростей этих трех реакций зависит от температуры со своей энергией активации.

В случае механодеструкции ПММА при разрыве гантели [2] и при вибропомоле порошка [3] разрушаемый образец находился при температуре 20°C, тогда как локальная температура в зоне разрушения, согласно результатам работы [19], составляла 113–140°C. Энергии активации для реакций обрыва и передачи цепи для этих температур неизвестны. Следовательно, даже предположив, что механодеструкция представляет собой просто механически инициированную термоде-

струкцию, нельзя рассчитать длину зипа при этих температурах и сопоставить длину зипа в несколько тысяч мономерных единиц, характерную для термической деструкции при 220°C (и даже при 175°C), с величиной выхода mechanодеструкции, равной всего нескольким молекулам мономера на радикал [3], просто некорректно.

Рассмотрим возможные пути образования высокоэнергетических и низкоэнергетических (тепловых) молекул MMA, экспериментально обнаруженных в настоящей работе.

Образование мономера гипотетически может происходить как непосредственно во время разрыва макромолекулы, так и на последующих стадиях диссипации запасенной упругой энергии: на стадии распространения волны разгрузки или на стадии передачи избыточной колебательной энергии от образовавшихся при разрыве цепи концевых макрорадикалов к соседним макромолекулам, т. е. на стадии остывания концевых макрорадикалов и нагрева полимерной матрицы.

Механодеструкция непосредственно во время разрыва растягиваемой макромолекулы исследована нами теоретически численными методами молекулярной динамики в работах [11–13]. Обнаружено, что при не слишком больших скоростях растяжения v_p ($\leq 0.05 v_{3\omega}$) разрыв полимерной цепи происходит не по одной наиболее растянутой связи, а практически одновременно по нескольким растянутым связям. Фактически имеет место групповой разрыв перерастянутого участка полимерной цепи.

Групповому разрыву цепи предшествует структурный переход перерастянутого участка цепи в так называемое альтернированное состояние. При таком переходе последовательность равномерно растянутых связей скачком превращается в последовательность, в которой перерастянутые связи строго чередуются с нерастянутыми, т.е. последовательность равномерно расположенных вдоль цепи атомов превращается в последовательность пар атомов, соединенных удлиненными связями. Механизм такого структурного перехода в растягиваемой полимерной цепи связан с подробно рассмотренным в работах [11–13] превращением эффективного (для каждого внутреннего атома С основной цепи) потенциала из однозначного в двухъязычный.

Дальнейшее растяжение полимерной цепи, находящейся уже в альтернированном состоянии, завершается практически синхронным разрывом перерастянутых связей и образованием низкомолекулярных продуктов, содержащих по паре атомов С основной цепи. Количество образовавшихся низкомолекулярных продуктов составляет несколько молекул на одну разорванную цепь. Эта величина, полученная нами теоретически, хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований Бутягина [3, 4], в ходе которых была определена величина выхода mechanодеструкции, равная некоторым молекулам мономера на радикал.

Механодеструкция с образованием мономера гипотетически возможна и после разрыва растянутой цепи на стадии распространения волны разгрузки в растянутом концевом макрорадикале.

Действительно, в волне разгрузки, распространяющейся в напряженном растянутом концевом макрорадикале, запасена энергия, достаточная для деполимеризации. Именно в волне разгрузки наблюдается переход запасенной в деформированных валентных углах и растянутых химических связях упругой энергии, плотность которой достигает ~1.6 эВ/связь [11, 12], в кинетическую энергию колебательного движения атомов основной цепи, способную привести к последовательному отщеплению молекул мономера от активного конца образовавшегося макрорадикала. Такая “волновая” деполимеризация в волне разгрузки по количеству образующегося мономера не должна сильно отличаться от обычной термической цепной деполимеризации ПММА, для которой длина “зипа” составляет тысячи мономерных звеньев [15, 16]. Однако в экспериментальных работах [3, 4] было установлено, что на один образовавшийся при разрыве цепи макрорадикал приходится всего несколько молекул мономера. Столь значительная разница (на три порядка) в длине зипа указывает на то, что “волновая” деполимеризация не реализуется.

Данное обстоятельство может быть связано с тем, что волна разгрузки, распространяющаяся в образовавшемся концевом макрорадикале, является волной сжатия, и поэтому вместо необходимого для разрыва ослабленной связи $C_\beta-C_\gamma$ (как в реакции β -распада) удлинения в волне разгрузки происходит ее сокращение.

Наконец, рассмотрим возможность протекания механодеструкции ПММА уже после прохождения волны разгрузки. На этой стадии в результате межмолекулярных столкновений избыточная колебательная энергия передается от разорванной цепи к соседним макромолекулам, т.е. осуществляется нагрев полимерной матрицы. Можно полагать, что на этой стадии будет протекать обычная термическая деструкция ПММА в виде деполимеризации. Согласно термодинамике, деполимеризация ПММА реализуется только при температурах выше предельной температуры $T_{\text{пред}} = \Delta H_{\text{пол}}/\Delta S = 470 \text{ К} (197^\circ\text{C})$. Однако в работе [19] нами было экспериментально установлено, что температура в зоне разрушения ПММА как на стадии разрыва образца (5–10 мкс), так и на последующих стадиях релаксации свежеобразованной поверхности разрушения в течение 10–100 мкс составляет всего 113–140°C, т.е. значительно ниже $T_{\text{пред}} = 197^\circ\text{C}$. Данное обстоятельство позволяет считать, что предположение о протекании деполимеризации (термической) в уже разруженных и отрелаксировавших концевых макрорадикалах не имеет достаточных оснований.

Таким образом, экспериментальные данные работ Бутягина [3, 4], а также нашей работы [19] свидетельствуют о том, что ни на одной из стадий релаксации полимерной цепи после ее механического разрыва образование значительного количества мономера, соизмеримого с количеством мономера при обычной цепной термической деполимеризации, не происходит. Это относится как к непосредственно следующей за актом разрыва цепи стадии распространения волны разгрузки в растянутом концевом макрорадикале, так и к последующей стадии передачи избыточной колебательной энергии от концевого макрорадикала к соседним молекулам.

Однако полностью исключить отщепление одного-двух мономерных звеньев от уже термализованного концевого макрорадикала, по-видимому, все же нельзя. Образовавшиеся таким образом молекулы мономера с тепловыми энергиями наряду с десорбцией окклюдированных молекул мономера могут вносить вклад во второй пик распределения молекул MMA по скоростям (рис. 3).

Происхождение высокоэнергетических молекул мономера при механическом разрушении ПММА, как было обнаружено нами ранее [11,

12], скорее всего связано с рассмотренным выше групповым распадом перерастянутого участка полимерной цепи, находящегося в альтернированном состоянии, на низкомолекулярные фрагменты, содержащие по два соседних атома С основной цепи. Для виниловых полимеров такие низкомолекулярные продукты полностью идентичны молекулам мономера [2–4].

Аналогичные экспериментальные результаты были получены и для сетчатого эпоксиаминного полимера ДГЭР-МФДА [2] с существенно отличным от ПММА “невиниловым” химическим строением. Аналогия заключается в том, что имеется только один низкомолекулярный продукт механодеструкции, который содержит два соседних атома С основной алифатической межузловой цепочки и, как и в случае ПММА [2], обладает высокой кинетической энергией поступательного движения.

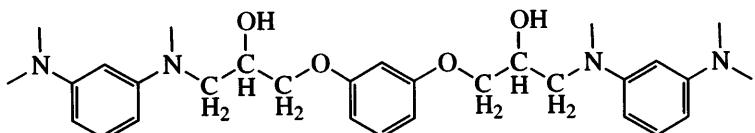
Учитывая важность этой аналогии для дальнейших выводов о существовании единого механизма механодеструкции полимеров, рассмотрим механодеструкцию указанного сетчатого (“невинилового”) полимера более подробно.

Сетчатый полимер ДГЭР-МФДА является продуктом необратимой реакции присоединения бифункционального соединения – диэпоксида (ДГЭР) – к тетрафункциональному диамину (МФДА) в стехиометрическом соотношении, а не продуктом обратимой реакции полимеризации, характерной для образования линейных полимеров винилового ряда (ПММА, полизобутилен и т.д.). Поэтому его деполимеризация в принципе невозможна.

Термическая деструкция указанного полимера сопровождается образованием широкого спектра низкомолекулярных летучих соединений: воды, ацетальдегида, резорцина и многих других более тяжелых продуктов [20]. Однако при его механодеструкции выделяются только ацетальдегид и вода [2]. С помощью специальной масс-спектрометрической методики [17] обнаружено, что кинетическая энергия поступательного движения молекул этих летучих продуктов механодеструкции чрезвычайно велика и составляет 0.33 эВ у молекул ацетальдегида и 0.26 эВ у молекул воды [2].

Для выяснения возможного механизма образования низкомолекулярных продуктов механодеструкции рассмотрим химическое строение основ-

ного деформируемого фрагмента сетчатого полимера ДГЭР-МФДА – его межузловой цепочки. Как следует из представленной здесь формулы



узлами сетки являются фрагменты МФДА, а межузловая цепочка состоит из двух одинаковых алифатических фрагментов изопропанола, содержащих по три атома С в основной цепи и разделенных (ароматическим) фрагментом резорцина.

Тот факт, что единственным низкомолекулярным продуктом механодеструкции является ацетальдегид (вода окклюдирована в исходном полимере), а резорцин или его производные не образуется, означает, что хотя межузловая цепочка содержит два алифатических фрагмента, механический разрыв происходит только в одном из них.

Ацетальдегид, как и MMA, содержит два соседних атома С основной цепи и образуется, по-видимому, в результате синхронного разрыва двух удлиненных связей ($C_\beta-C_\alpha N$ и $C_\gamma-O$ или $N-C_\alpha$ и $C_\beta-C_\gamma O$)¹ в том из двух алифатических фрагментов межузловой цепочки, который к моменту разрыва успел перейти в перерастянутое альтернированное состояние.

Чрезвычайно большие значения кинетической энергии поступательного движения молекул ацетальдегида [2], как и молекул винилового полимера MMA [2], согласующиеся с существующими на сегодня теоретическими представлениями о процессе механического разрыва изолированной полимерной цепи [11–13], свидетельствуют о возможном существовании единого механизма механодеструкции для столь различных полимеров, как ПММА, с одной стороны, и ДГЭР-МФДА – с другой.

Происхождение “горячих” и “холодных” молекул воды и свободного гидроксила

Выделяющаяся при механическом разрыве об разца вода не может быть продуктом механо-

струкции макромолекул ПММА, а является просто окклюдированной в полимере примесью. Однако причины бимодальности распределения молекул воды по скоростям уже не столь очевидны. Естественно предположить, что источником избыточной энергии низкомолекулярных продуктов механического разрушения является самый высокоенергетический и энергоемкий процесс – разрыв макромолекулы. Необходимо понять, как именно происходит передача части упругой энергии с основной цепи растянутой макромолекулы на адсорбированную на макромолекуле молекулу воды. Передача энергии может происходить, скорее всего, в ходе превращения упругой энергии, запасенной в деформированных валентных углах и химических связях растянутой макромолекулы, в энергию колебательного движения атомов. Такой процесс осуществляется во фронте волны разгрузки, распространяющейся вдоль основной цепи растянутой макромолекулы от места ее разрыва.

Во фронте волны разгрузки происходит сокращение длины растянутых связей С–С и сжатие “в гармошку” распрымленных валентных углов основной цепи. При прохождении фронта волны разгрузки мимо каждой боковой группы последняя испытывает удар (толчок) не только в направлении распространения механического импульса волны (вдоль оси основной цепи), но и в перпендикулярном направлении. Передача части энергии волны разгрузки боковым группам служит одним из каналов диссипации колебательной энергии внутри макромолекулы (оттока энергии из “скелета” основной цепи в боковые группы) в процессе ее распространения от места разрыва вдоль растянутой цепи. Таким образом, при формировании фронта волны разгрузки источником колебательной энергии является запасенная в деформированных валентных углах и химических связях С–С основной цепи упругая энергия, часть

¹ В работе [20] установлено, что слабейшей в алифатической цепочке является связь $C_\beta-C_\alpha N$, и образование ацетальдегида при термической деструкции происходит вследствие разрыва связей $C_\beta-C_\alpha N$ и $C_\gamma-O$.

которой расходуется на колебательное возбуждение недеформированных боковых групп.

На основании данных работы [21] можно полагать, что каждая молекула окклюдиированной воды расположена в ПММА между двумя атомами карбонильного кислорода, принадлежащими метилкарбоксилатным боковым группам главным образом соседних по цепи мономерных звеньев. Таким образом, она удерживается двумя водородными связями. Указанное расположение молекулы воды обеспечивает передачу ей значительной кинетической энергии от проходящего мимо нее вдоль основной цепи фронта волны разгрузки. Одна часть переданной энергии расходуется на отрыв (десорбцию) молекулы воды, а другая уносится с молекулой воды в виде избыточной энергии колебаний ее атомов и кинетической энергии поступательного движения молекулы как целого.

Здесь следует отметить, что одновременно с первым пиком на кинетической кривой (рис. 2, кривая 1), соответствующим прилету "горячих" молекул воды, в масс-спектре обнаружено значительное увеличение содержания осколочных ионов OH^+ ($m/e = 17$). Этот экспериментальный факт свидетельствует, по-видимому, о том, что наряду с "горячими" молекулами воды из субзвуковой трещины выбрасывается значительное количество свободных гидроксидов (OH^-). Происхождение свободных гидроксидов связано, скорее всего, с хорошо известным для водородной связи [22] двухъямным видом эффективного потенциала для атома Н молекулы воды. Каждый атом Н молекулы воды находится в одной из ям двухъямного потенциала, образованного атомом О молекулы воды и атомом О карбонильной группы. При значительной колебательной энергии (или при невысоком барьере между двумя ямами) атом Н может легко "перепрыгивать" из одной ямы в другую. Если вызванный прохождением фронта волны разгрузки механический импульс (толчок со стороны атома О карбонильной группы) воздействует на молекулу воды в тот момент, когда ее противоположный атом Н находится в дальней потенциальной яме, т.е. вблизи атома О другой карбонильной группы и сближается с ним (движется ему навстречу), то возможен отрыв не всей молекулы воды целиком, а только ее фрагмента OH. Таким, скорее всего, и является механизм образования свободного гидроксила.

Величина энергии, приобретенной молекулой воды (или свободным гидроксидом) при ее отрыве, определяется согласованностью движения фронта волны разгрузки и собственных колебаний ее атомов. Если направление вектора механического импульса, действующего со стороны атома О карбонильной группы на молекулу воды, совпадает (находится в фазе) с направлением движения ее центра масс, то молекуле воды передается максимально возможная энергия, т.е. она становится "горячей". В случае движения в противофазе величина энергии, переданной молекуле воды (или гидроксиду) минимальна, и она вылетает "холодной".

Можно полагать, что обнаруженное нами ранее [2] образование "горячей" воды при механическом разрушении сетчатого эпоксиаминного полимера (ДГЭР-МФДА) и эbonита, а также выделение "горячего" этилбензола (примеси) при механическом разрушении ПС [10], происходит по аналогичному механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование спектра кинетических энергий поступательного движения молекул MMA и воды – летучих продуктов механического разрушения ПММА. Обнаружено, что молекулы MMA и воды, выделяющиеся при механическом разрушении ПММА, имеют бимодальное распределение по временам пролета, и, следовательно, по скоростям поступательного движения. Первый пик распределения, соответствующий наименьшим временам пролета, относится к наиболее быстрым молекулам мономера. Кинетическая энергия поступательного движения у этих высокоэнергетических молекул MMA составляет 0.13–0.70 эВ (0.41 эВ в максимуме), а у молекул воды – 0.040–0.074 эВ (0.055 эВ в максимуме). Второй пик на больших временах пролета относится к молекулам с низкими скоростями. Кинетическая энергия поступательного движения молекул во втором пике составляет 0.016–0.060 эВ (0.0276 эВ в максимуме) для MMA и 0.0028–0.011 эВ (0.0046 эВ в максимуме) для воды.

На основании сопоставления данных настоящей работы с результатами проведенных нами ранее исследований механического разрыва полимерной цепи численными методами молеку-

лярной динамики [11–13] сделан вывод о том, что высокоэнергетические молекулы MMA образуются непосредственно в акте разрыва цепи и имеют нетепловое происхождение.

В состав низкоэнергетической компоненты (второго пика в распределении молекул MMA по временам пролета) могут вносить вклад молекулы MMA разного происхождения. Во-первых, молекулы мономера, образовавшиеся после акта разрыва цепи в результате случайных одиночных (т.е. нецепных) актов деполимеризации разгруженных концевых макрорадикалов – первичных продуктов механического разрыва полимерных цепей. Во-вторых, молекулы MMA, окклюдированные в исходном ПММА и десорбирующиеся со свежеобразованной поверхности разрушения, температура которой составляет 113–140°C [19].

Таким образом, на основании результатов настоящей работы можно с уверенностью утверждать, что совпадение составов летучих продуктов термо- и механодеструкции ПММА, обнаруженное в работах [1, 23], не является, вопреки мнению их авторов, доказательством идентичности элементарных актов распада макромолекул ПММА в двух указанных процессах.

При сопоставлении результатов работ по термодеструкции [15, 16] и механодеструкции [3, 4] обнаружены различия в длине зипа на три порядка и в кинетических энергиях поступательного движения молекул MMA более, чем на порядок [2]. Эти экспериментальные данные, подтвержденные методами молекулярной динамики [11–13], свидетельствуют о том, что механизмы двух процессов существенно различны. Образование молекул мономера при механодеструкции происходит в результате одновременного разрыва удлиненных связей C–C в перерастянутом участке основной полимерной цепи, находящемся в альтернированном состоянии, а не в ходе цепной деполимеризации колебательно-возбужденных (“горячих”) концевых макрорадикалов [4, 9], образовавшихся при механическом разрыве макромолекулы.

Проведенный сравнительный анализ показал, что механодеструкция полимеров существенно различного химического строения (линейного винилового ПММА и сетчатого ДГЭР-МФДА) имеет ряд общих черт: низкомолекулярные продукты механодеструкции содержат молекулы только

одного сорта (не считая окклюдиированной воды), молекула продукта механодеструкции содержит два соседних атома основной цепи, кинетическая энергия поступательного движения молекулы чрезвычайно велика (0.13–0.70 эВ).

Это позволяет предположить существование единого механизма механодеструкции, общего для полимеров различного строения, содержащих в полимерной цепи алифатический фрагмент, состоящий не менее, чем из двух атомов основной цепи.

В бимодальном распределении по скоростям молекул окклюдиированной воды, десорбированных из субзвуковой трещины, первый пик соответствует “горячим” молекулам с трансляционной температурой 605 ± 180 K, а второй пик – “холодным” молекулам с температурой 53 ± 5 K. Рассмотрен возможный механизм механодесорбции молекул окклюдиированной воды. Наряду с “горячими” молекулами воды обнаружено значительное количество “горячих” частиц свободного гидроксила. Механизм образования последних аналогичен механизму механодесорбции “горячих” молекул воды и связан с двухъярусностью потенциала водородной связи.

Автор благодарит П.Ю. Бутягина, В.А. Радцига, А.Н. Стрелецкого и Э.В. Pruitt за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В.Р., Муинов Т.М., Поздняков О.Ф. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 9. С. 2468.
2. Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2291.
3. Бутягин П.Ю. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 1. С. 103.
4. Бутягин П.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 136.
5. Журков С.Н., Абасов С.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1703.
6. Регель В.Р., Муинов Т.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т 8. № 5. С. 841.
7. Регель В.Р., Муинов Т.М. // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 8. С. 2364.
8. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.

9. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 11. С. 1935.
10. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 4. P. 779.
11. Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
12. Zarkhin L.S., Manevitch L.I., Enikolopian N.S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 431.
13. Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Дмитриева В.А., Зархин Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1862.
14. Brenner D.W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 15. P. 9458.
15. Simha R., Wall L.A. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. № 6. P. 707.
16. Simha R. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 5. P. 615.
17. Зархин Л.С., Прут Э.В., Ениколопов Н.С. А. с. 1211628 СССР // Б.И. 1986. № 6. С. 192.
18. Каталог сокращенных масс-спектров. Новосибирск: Наука, 1981.
19. Зархин Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 692.
20. Зархин Л.С., Зеленецкий А.Н., Кармилова Л.В., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН ССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 360.
21. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев.: Наукова думка, 1975.
22. Водородная связь. М.: Наука, 1981.
23. Амелин А.В., Муинов Т.М., Поздняков О.Ф., Регель В.Р. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 80.

Energetics of Low-Molecular-Mass Products of Mechanical Fracture of Poly(methyl methacrylate)

L. S. Zarkhin

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: levzarkhin@mail.ru*

Abstract—It was experimentally revealed that monomer and water molecules released during the fracture of PMMA have a bimodal velocity distribution. The first distribution peak for the monomer corresponds to energetic (hot) MMA molecules (0.13–0.70 eV) and the second peak is attributed to MMA molecules bearing a low energy (0.016–0.060 eV). On the basis of the results of earlier theoretical studies of the mechanically induced polymer-chain scission, it was concluded that the energetic monomer molecules are produced immediately in the event of mechanical chain rupture and are nonthermal in nature. In the bimodal velocity distribution of occluded water molecules desorbed from a subsonic crack, the first and the second peak are attributed to “hot” and “cold” molecules with translational temperatures of 605 ± 180 K and 53 ± 5 K, respectively. A possible mechanism of the mechanically induced desorption of occluded water is discussed. The mechanodesorption of water molecules is due to the portion of vibrational energy transferred to side methyl carboxylate groups that retain water molecules by the unloading-wave front traveling along the main chain from a macromolecule scission site. Along with hot water molecules, a considerable amount of hot free hydroxyls was detected. The mechanism of formation of the latter species is associated with the double-well structure of the hydrogen bond potential and is similar to the mechanism of mechanodesorption of hot molecules of water.