

УДК 541.64:539.3:546.212

ПРОИСХОЖДЕНИЕ “ХОЛОДНЫХ” МОЛЕКУЛ ВОДЫ В СОСТАВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2011 г. Л. С. Зархин, Л. И. Маневич

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

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.

Принята в печать 12.08.2010 г.

Высказана гипотеза о существовании связи между происхождением “холодных” (~53 К) молекул воды, выбрасываемых растущей трещиной, и низкой (~123 К) температурой растянутых и, вследствие этого, термоупруго охлажденных полимерных цепей, разрываемых в ее вершине. Предложен механизм образования “холодных” молекул воды, связанный с их “мягкой” десорбцией в результате механического воздействия возникающей после разрыва основной цепи и распространяющейся вдоль нее волны разгрузки на термоупруго охлажденные боковые группы с адсорбированными охлажденными молекулами воды.

В настоящее время в физике механического разрушения полимеров известны два нетривиальных экспериментальных факта, полученных разными физическими методами, которые, по-видимому, связаны друг с другом и поэтому требуют совместного рассмотрения. Первый факт относится к исследованию состава и энергетики низкомолекулярных продуктов механического разрушения масс-спектрометрическим методом [1, 2]. Второй — к мониторингу локальных температурных изменений в микрообласти, расположенной на пути движения растущей магистральной трещины, с помощью термпары [3, 4].

Можно предположить, что состав и энергетика низкомолекулярных продуктов, вылетающих из растущей трещины, определяются процессами механодеструкции и механодесорбции, связанными с актами разрыва растянутых полимерных цепей в вершине трещины и с десорбцией летучих продуктов со свежесформированной поверхности разрушения. Скорость этих процессов может зависеть от температуры растянутой полимерной цепи (как непосредственно перед ее разрывом, так и после), а скорость десорбции со свежесформированной поверхности разрушения — от ее температуры.

Ранее нами с помощью масс-спектрометрического метода было обнаружено, что в момент расщепления образца из ПММА магистральной трещиной происходит выброс быстрых (“горячих”) молекул ММА и воды. Кинетическая энергия поступательного движения самых быстрых молекул

ММА составляла 0.70 эВ, а самых быстрых молекул воды 0.23 эВ [1]. Однако использованный в цитируемой работе способ регистрации масс-спектров вылетевших из трещины летучих продуктов позволял производить их мониторинг лишь в течение небольшого временного интервала (от 0 до ~200 мкс) с момента разрыва образца. Это обстоятельство не позволяло исследовать масс-спектры на больших временах пролета, то есть масс-спектры медленных (“холодных”) молекул. В работе [2] использовали другой способ регистрации, при помощи которого был произведен мониторинг масс-спектров в гораздо более широком диапазоне времени пролета (от 0 до ~1000 мкс). Это позволило исследовать как быстрые (“горячие”), так и медленные (“холодные”) низкомолекулярные продукты механического разрушения.

Важным результатом этой работы было обнаружение большого количества медленных (“холодных”) молекул воды, трансляционная температура которых 53 ± 5 К.

Можно предположить, что между “холодными” молекулами воды, выбрасываемыми из растущей трещины, и обнаруженным Риттэлем на ПММА в работе [4] глубоким (до -150°C) термоупругим охлаждением растянутых полимерных цепей в вершине трещины, рассекающей образец, существует связь.

Рассмотрению этого вопроса и посвящена данная работа.

E-mail: lmanev@center.chph.ras.ru (Маневич Леонид Исакович).

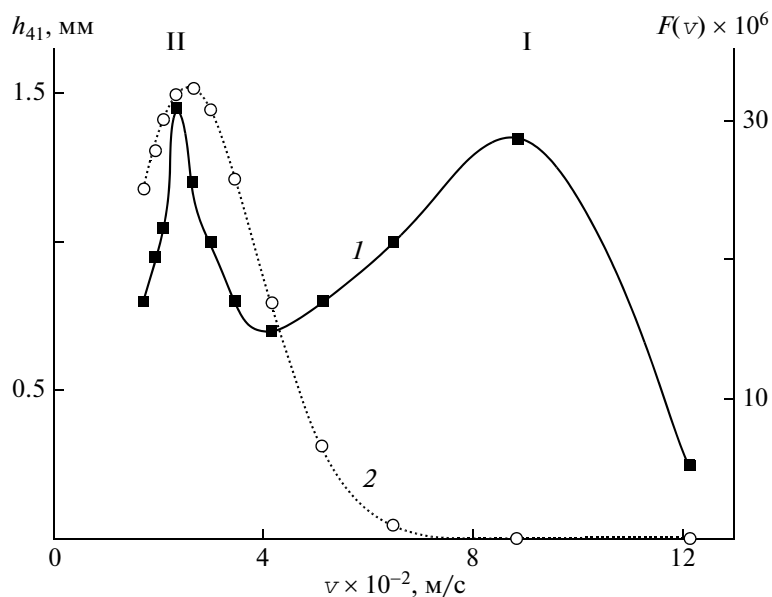


Рис. 1. Распределение по скоростям молекул MMA, эмиттированных из субзвуковой трещины (1), и максвелловское распределение по скоростям молекул MMA, температура которых равна температуре свежесформированной поверхности разрушения 400 К (2).

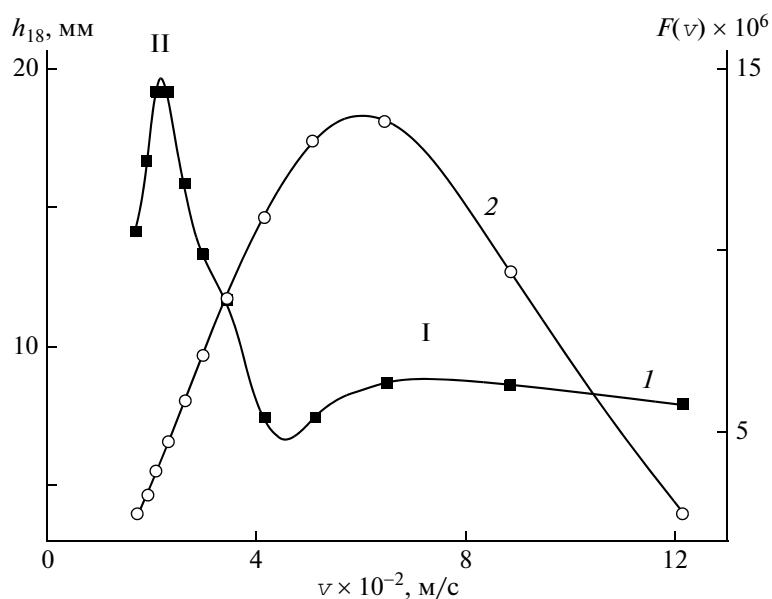


Рис. 2. Распределение по скоростям молекул воды, эмиттированных из зоны механического разрушения ПММА (1), и максвелловское распределение по скоростям молекул воды, температура которых равна температуре свежесформированной поверхности разрушения 400 К (2).

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПММА

В результате масс-спектрометрического мониторинга состава и измерения скорости поступательного движения низкомолекулярных продуктов, выброшенных из растущей трещины, установлено, что летучими продуктами механического разрушения ПММА являются MMA и во-

да [2]. Мониторинг масс-спектров производили в диапазоне времени пролета молекул от 0 до ~1000 мкс. Из полученных распределений молекул MMA и воды по времени пролета вычисляли их распределение по скоростям поступательного движения. Распределение молекул MMA и воды по скоростям имеет бимодальный характер (рис. 1 и 2).

В бимодальном распределении молекул ММА по скоростям (рис. 1) высокоскоростной пик I соответствует быстрым (“горячим”) низкомолекулярным продуктам механодеструкции ПММА, трансляционная температура которых равна 4885 ± 750 К, а кинетическая энергия поступательного движения $0.16\text{--}0.70$ эВ (0.41 эВ по максимуму). Низкоскоростной пик II относится к значительно более “холодным” молекулам ММА, имеющим кинетическую энергию поступательного движения $0.016\text{--}0.060$ эВ и трансляционную температуру 325 ± 15 К, которая близка к температуре свежесформированной поверхности разрушения (~ 400 К) [5].

Распределение по скоростям молекул воды также является бимодальным (рис. 2). Высокоскоростной максимум I соответствует быстрым (“горячим”) молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых $0.040\text{--}0.074$ эВ (0.055 эВ по максимуму), а трансляционная температура равна 605 ± 180 К. Пик II относится к очень “холодным” молекулам воды, кинетическая энергия поступательного движения которых $0.003\text{--}0.011$ эВ, а трансляционная температура 53 ± 5 К, т.е. значительно ниже температуры свежесформированной поверхности разрушения (~ 400 К) [5] и даже комнатной температуры (293 К) образца.

Бимодальность распределений молекул ММА и воды по скоростям связана, по-видимому, с различным происхождением молекул, относящихся к разным пикам (максимумам).

Сопоставляя рис. 1 и 2 следует отметить тот неожиданный факт, что количество молекул воды примерно на порядок превосходит количество молекул ММА, хотя обычно не превышает $0.5\text{--}0.6$ мас. %, т.е. на 30 мономерных звеньев полимерной цепи приходится всего одна молекула воды. Таким образом, относительное содержание молекул воды и ММА, вылетевших из трещины, более чем на два порядка превышает относительное содержание молекул воды и мономерных звеньев в самом полимере.

ТЕРМОУПРУГОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ РАСТЯНУТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПММА

В работе [6] исследовали кинетику избыточно-го инфракрасного излучения, испускаемого областью малого размера, расположенной на пути движения магистральной трещины, рассекающей пленочный образец из ПММА. Обнаружено, что локальному разогреву, сопровождающему разрывы полимерных цепей в вершине магистральной трещины, рассекающей образец ПММА, предшествует стадия локального термоупругого охлаждения полимера. Но о величине охлаждения ничего не сообщалось. Количественное определение локальной температуры было произведено в

работах Риттэля [3, 4]. Температуру измеряли термомпарой, спай которой (диаметром ~ 130 мкм) был помещен в объеме образца ПММА на пути движения трещины, распространяющейся со скоростью ~ 300 м/с. Наиболее сильное термоупругое охлаждение полимерных цепей (до -150°C [4]) наблюдали при их максимальном растяжении в течение $\sim 2 \times 10^{-6}$ с непосредственно перед разрывом образца.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ “ГОРЯЧИХ” И “ХОЛОДНЫХ” МОЛЕКУЛ ММА И ВОДЫ

На основании изложенных выше экспериментальных данных можно предложить следующий механизм образования “горячих” и “холодных” молекул воды.

Рост трещины происходит путем разрыва тяжелой в ее вершине. Следовательно, необходимо понять происхождение воды в тяжах и ее состояние на момент их разрыва.

Сначала рассмотрим, какие локальные изменения структуры полимера происходят при нагружении образца с концентратором напряжения в виде надреза.

Как только максимальное растягивающее напряжение в вершине надреза достигает предела текучести, в этой микрообласти возникает пластическая деформация материала, частично разгружающая примыкающие слои полимерной матрицы. Пластическая деформация протекает в тонком (толщиной менее 1 мкм) слое перед вершиной надреза. При этом, фактически, происходит быстрый структурный переход полимерного материала из изотропного состояния в анизотропное. Образуется так называемый “крейз”, имеющий форму узкой трещины, стороны которой соединены отдельными тяжами, имеющими анизотропную структуру, состоящую из вытянутых цепей, и разделенными пустотой.

Под нагрузкой крейз растет, т.е. его размеры увеличиваются. В основе этого процесса лежит продолжающаяся пластическая деформация, приводящая к дальнейшей вытяжке тяжей вплоть до ее максимальной величины ($4\text{--}8$ -кратной для ПММА). Пластическая деформация тяжа прекращается, как только количество вытянутых цепей оказывается достаточным, чтобы нести увеличивающуюся нагрузку.

На стадии пластического деформирования молекулы окклюзированной в тяжах воды участвуют как в изотропном диффузионном движении, так и в направленном массопереносе из-за пластического течения различных участков полимерных цепей вдоль тяжей. В этих условиях молекулы воды распределены в объеме тяжа в среднем равномерно и с низкой плотностью.

После стадии пластического деформирования (вытяжки) тяжей наступает стадия их упругого растяжения, завершающаяся разрывом. На этой стадии происходит глубокое (до -150°C [4]) охлаждение растягиваемых полимерных цепей, связанное с внутримолекулярной термоупругостью деформируемых валентных углов и связей С–С основной цепи.

Однако из-за разницы длины растягиваемых цепей в каждый момент времени они несут на себе разную нагрузку и, следовательно, по-своему охлаждаются (в результате проявления внутримолекулярной термоупругости). Самые короткие из вытянутых цепей первыми воспринимают нагрузку и начинают растягиваться и термоупруго охлаждаться. Понижение температуры тяжей приводит к уменьшению скорости (коэффициента) диффузии молекул воды, в частности, за счет увеличения времени их “оседлой жизни” на центрах адсорбции (группах С=О).

При понижении температуры растягиваемого участка цепи ниже 0°C адсорбированные на нем молекулы воды полностью теряют трансляционную подвижность (иммобилизуются).

По мере дальнейшего растяжения и все более глубокого термоупругого охлаждения тяжей диффузионная подвижность молекул воды в них полностью подавляется. Это обстоятельство делает также невозможным дальнейшее поступление молекул воды внутрь тяжей из окружающей крейз изотропной полимерной матрицы. Таким образом, растянутые тяжи оказываются “наполненными” замерзшей водой в виде замороженных на растянутые цепи ассоциатов (кластеров) льда и изолированными от диффузии воды извне.

Перераспределение молекул воды между растянутыми тяжами крейза и окружающей полимерной матрицей столь значительно, что, согласно описанным выше экспериментальным данным, концентрация молекул воды, иммобилизованных на растянутых участках полимерных цепей в тяжах, на два порядка превышает среднюю концентрацию воды, окклюзированной в полимере до его нагружения. Значит, к моменту разрыва тяжей большая часть воды из окружающей матрицы сконцентрирована в конце крейза (или вершине трещины).

Можно полагать, что описанный процесс “поставки” воды в вершину трещины в ПММА имеет непосредственное отношение к эффекту Ребиндера.

Последующие рассуждения будут основаны на том предположении, что “горячие” молекулы воды и “горячие” молекулы ММА имеют общее происхождение, поскольку и те и другие образуются в момент разрыва растянутой цепи непосредственно в месте разрыва. Разрыв цепи происходит не по одной связи С–С, а сразу по несколь-

ким соседним удлиненным связям С–С, входящим в альтернированный фрагмент растянутого участка цепи, т.е. фактически имеет место групповой разрыв. Иными словами, разрывается не одна связь, а целый фрагмент, включающий в себя несколько мономерных звеньев.

Групповому разрыву цепи предшествует структурный переход перерастянутого участка цепи в так называемое альтернированное состояние [7, 8]. 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 [7, 8] превращением эффективного (для каждого внутреннего атома С основной цепи) потенциала из одноямычного в двухъямычный. 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.

Из того факта, что “горячих” молекул воды на порядок больше, чем “горячих” молекул ММА, следует, что мономерные звенья в месте разрыва присутствуют, по-видимому, в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда. Причем каждый ассоциат (кластер) льда содержит примерно десять молекул воды. При разрыве освобождается сразу несколько соседних мономерных звеньев в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда.

Образовавшиеся в момент разрыва свободные мономерные звенья являются бирадикалами, которые сразу же изомеризуются, превращаясь в молекулы ММА. На первой стадии этого процесса (эндотермической) происходит растяжение σ -связей полимерной цепи, завершающееся их разрывом и образованием короткоживущего растянутого бирадикала. На второй стадии (экзотермической) растянутая связь С–С бирадикала сокращается и образуется одна π -связь. В результате этого выделяется энергия порядка несколько электронвольт. Часть этой энергии преобразуется сначала в колебательную энергию двух атомов С, связанных двойной связью, которая затем перераспределяется по всем атомам комплекса $[\text{ММА}:(\text{H}_2\text{O})_n]^*$. Полученный избыток колебательной энергии приводит к распаду возбужденного комплекса на отдельные возбужденные молекулы $[\text{ММА}:(\text{H}_2\text{O})_n]^* \rightarrow [\text{ММА}]^* + n[\text{H}_2\text{O}]^*$.

Энергия возбуждения молекулы состоит из трех компонент: энергии колебаний ее атомов, энергии вращения и энергии поступательного движения всей молекулы (как единого целого).

В экспериментальных работах [1, 2] измеряли только скорость поступательного движения молекул ММА и воды, образовавшихся при разрыве образца (в форме гантели) из ПММА. Зная массу и скорость молекулы, вычисляли кинетическую энергию ее поступательного движения и трансляционную температуру.

Энергию колебательного возбуждения образующихся при разрыве образца из ПММА низкомолекулярных продуктов определяли теоретически. При помощи компьютерного моделирования исследовали растяжение полимерной цепи вплоть до ее разрыва (использовали метод молекулярной динамики). Объектом исследования была изолированная одномерная цепочка одинаковых атомов, связанных потенциалом Морзе [7]. Обнаружено, что колебательная энергия образующихся при разрыве цепи свободных фрагментов чрезвычайно велика и достигает нескольких электронвольт.

Рассмотрим теперь происхождение “холодных” молекул воды.

Сам факт наличия наряду с “горячими” еще и очень “холодных” молекул воды указывает на то, что на растянутом участке цепи ассоциаты (кластеры) льда находятся не только в месте будущего разрыва, но и в других местах, возможно даже удаленных от него.

Из представленного на рис. 2 бимодального распределения молекул воды по скоростям следует, что “холодных” молекул примерно в два раза больше, чем “горячих”. Это означает, что в месте разрыва молекул воды находится примерно в 2 раза меньше, чем во всей остальной части разрываемой цепи. Можно предположить, что к моменту разрыва и в других местах растянутого участка цепи молекулы воды адсорбированы не поодиночке, а в виде таких же ассоциатов (кластеров) льда.

Сразу после разрыва сильно растянутой (термоупруго охлажденной) цепи по обе стороны от места разрыва формируются и распространяются вдоль нее волны разгрузки.

Во фронте волны разгрузки упругая (потенциальная) энергия, запасенная в (виде) деформации валентных углов и химических связей С—С растянутой основной цепи, превращается в кинетическую энергию колебательного движения атомов. Часть энергии колебаний атомов основной цепи передается атомам боковых групп. Некоторая доля энергии колебаний атомов группы С=О передается адсорбированным на ней молекулам воды, из которых состоит ассоциат (кластер) льда. Однако этой энергии, скорее всего, хватает лишь на

разрыв водородных связей и на десорбцию “холодных” молекул воды, но недостаточно для их значительного нагрева.

Основанием для такого вывода является тот экспериментальный факт, что трансляционная температура “холодных” молекул воды составляет всего ~53 К.

Возможно, трансляционная температура “холодных” молекул воды примерно равна колебательной температуре адсорбента (в данном случае адсорбентом является группа С=О, связанная с термоупруго охлажденным растянутым участком полимерной цепи перед его разрывом). Это означает, что термоупругое охлаждение растянутой цепи к моменту ее разрыва достигает температуры -220 , а не -150°C , как следует из термодинамических измерений [4].

Столь низкая температура “холодных” молекул воды указывает также на то, что десорбция намерзших на растянутую цепь молекул воды под действием волны разгрузки действительно происходит очень “мягко” без значительного нагрева.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что образование “холодных” молекул воды при механическом разрушении образца из ПММА происходит в результате ряда следующих событий.

Появление в объеме нагруженного тяжа отдельных сильно растянутых, а значит, термоупруго охлажденных участков полимерных цепей приводит к замораживанию молекул воды, адсорбирующихся на боковых группах С=О. Таким образом, происходит локальная иммобилизация молекул воды. Результатом этой потери подвижности является уменьшение концентрации окклюзированной воды в ненагруженной (или слабо нагруженной) части тяжа и увеличение ее концентрации на отдельных сильно растянутых участках полимерных цепей.

По мере дальнейшего растяжения и все более глубокого термоупругого охлаждения тяжей диффузионное движение молекул воды в них полностью прекращается. Дальнейшее поступление молекул воды внутрь тяжей из окружающей крейз изотропной полимерной матрицы становится невозможным. Растянутые тяжи оказываются “наполненными” замерзшей водой и изолированными от диффузии воды извне. Перераспределение воды между окружающей полимерной матрицей и тяжами крейза столь значительно, что концентрация молекул воды, иммобилизованных на растянутых полимерных цепях в тяжах, на два порядка превышает среднюю концентрацию воды, окклюзированной в исходном ненагруженном полимере (до его нагружения).

Иммобилизованные на растянутом участке полимерной цепи молекулы воды распределены

вдоль него, по-видимому, не поодиночке, а в виде ассоциатов (кластеров) льда, содержащих примерно по десять молекул воды на одну группу С=О. Место будущего разрыва представляет собой фрагмент растянутого участка цепи длиной в несколько мономерных звеньев, находящийся в альтернированном состоянии. Все мономерные звенья в фрагменте содержат комплексы группы С=О с ассоциатом (кластером) льда. При разрыве образуется сразу несколько молекул ММА в виде комплексов с ассоциатами (кластерами) льда. Эти комплексы обладают избыточной колебательной энергией, что приводит к их распаду с образованием возбужденных молекул ММА и воды, которые можно обнаружить экспериментально в виде пиков “горячих” молекул ММА и воды.

После разрыва цепи в обе стороны от места разрыва вдоль нее распространяются волны разгрузки. На фронте волны разгрузки упругая энергия, запасенная в растянутой цепи, превращается в кинетическую энергию колебательного движения атомов. Часть колебательной энергии атомов основной цепи передается атомам боковых групп и, в частности, связанным с ними молекулам воды, входящих в ассоциат (кластер) льда. Однако этой энергии хватает лишь на разрыв водородных связей, но ее недостаточно для колебательного возбуждения десорбированных молекул воды. В результате происходит лишь распад ассоциата льда с образованием отдельных “холодных” молекул воды, которые и обнаружены в эксперименте в виде отдельного интенсивного пика II (рис. 2).

Тот факт, что температура “холодных” молекул воды равна ~53 К (–220°С), т.е. на ~70°С ниже температуры разорванной полимерной цепи – 123 К (–150°С), указывает на то, что последнее значение температуры завышено. Возможной причиной завышения температуры разрываемых

цепей является значительное (на два порядка) превышение размера термопары (диаметр спая 130 мкм) по сравнению с размером термоупруго охлажденной зоны (размер вершины трещины порядка 1 мкм). В результате столь значительной разницы размеров в работах [3, 4] спаем термопары измеряли не истинную температуру вершины трещины, а некоторую усредненную температуру, промежуточную между, по-видимому, очень низкой температурой вершины трещины и температурой окружающей ее полимерной матрицы, равной 20°С (293 К).

Кроме того, значение температуры “холодных” молекул воды 53 К может также быть несколько завышенным, так как оно определяется величиной избыточной колебательной энергии, которую адсорбированная молекула воды получила от волны разгрузки. Из этого следует, что истинная температура растянутого участка полимерной цепи непосредственно перед ее разрывом может быть даже ниже 53 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2291.
2. *Зархин Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1833.
3. *Rittel D.* // Int. J. Solids Struct. 1998. V. 35. № 22. P. 2959.
4. *Rittel D.* // Int. J. Fracture. 1999. V. 99. P. 199.
5. *Зархин Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 692.
6. *Fuller K.N.G., Fox P.G., Field J.E.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1975. V. 341. P. 537.
7. *Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
8. *Астахова Т. Ю., Виноградов Г.Я., Дмитриева В.А., Зархин Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1862.