

точки  $x_1$  концентрации макрорадикалов и кислорода становятся соизмеримыми, и при  $x > x_1$ , ограничивающим фактором процесса является диффузия кислорода в полимер. Во внутренней части пластины ( $x_2 \leq x \leq x_2'$ ) сохраняются свойства исходного ПЭ.

Наблюдаемый наклон экспериментальных кривых  $\lg \bar{D}_s(x)$  в области ( $0 \leq x \leq x_1$ ) рис. 1 соответствует значению  $\varepsilon = 4,85 \text{ мм}^{-1}$ . Согласно спектрам пропускания УФ-излучения, полученным для пленок ПЭНП разной толщины, такое значение  $\varepsilon$  соответствует поглощению в области длин волн, близких к 300 нм, т. е. именно эта область длин волн УФ-излучения вызывает протекание наиболее интенсивных деструктивных процессов в ПЭНП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Никитин Л. В., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 80.
2. Perenyi K., Verdu J. // Mater. et techn. 1981. V. 69. № 3. P. 69.
3. Cunliffe A. V., Davis A. // Polymer Degrad. and Stab. 1982. V. 4. № 1. P. 17.
4. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М., 1982. 224 с.
5. Белоусова М. В., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Быков Е. В., Романов Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 663.
6. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. 328 с.
7. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление фотостабилизация полимеров. М., 1978. 676 с.
8. Belousova M. V., Skirda V. D., Zgadzei O. E., Maklakov A. I., Potapova I. V., Romanov B. S., Rumjanthev D. D. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 10. S. 557.
9. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
9.III 1987

УДК 541.64:539.199

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРЫВА СВЯЗИ ПО ДЛИНЕ УГЛЕВОДОРДНОЙ ЦЕПИ В МОДЕЛИ СВОБОДНОГО ВРАЩЕНИЯ С ФИКСИРОВАННЫМИ ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ

Соловьев М. Е., Капранов В. А., Раухваргер А. Б.,  
Иржак В. И.

Зависимость вероятности разрыва макромолекул от приложенной внешней силы и температуры может быть описана на основе теории переходного комплекса [1–3], в рамках которой для эластомеров можно получить уравнение кинетики деструкции цепей под нагрузкой и оценить долговечность сетки [4].

Для полимеров, упругость которых определяется в основном изменением внутренней энергии цепи при деформации (стекол и волокон), теория переходного комплекса предсказывает линейную зависимость энергии активации разрыва цепей от приложенного механического напряжения, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [5] и результатами численных расчетов на ЭВМ [6, 7]. Для эластомеров проводят вычисление разности свободной энергии макромолекулы в основном и активированном состоянии под нагрузкой, применяя результаты теории высокоеэластичности [3, 4], в той или иной форме используя модель свободносочлененных цепей. Данная модель удовлетворительно описывает поведение макромолекулы в больших масштабах и не позволяет учесть

корреляции между звеньями цепи, вызванные заторможенностью внутреннего вращения и жесткостью связей [8]. Учет заторможенности внутреннего вращения в целом не должен изменить равномерного распределения вероятности разрыва по длине цепи, поскольку в рамках поворотно-изомерного приближения принимается во внимание лишь взаимодействие соседних или близко расположенных по цепи звеньев. В отличие от этого учет жесткости связей приводит к появлению в статистической сумме цепи члена, содержащего обобщенные координаты всех звеньев, поэтому заранее не очевидно, как в данном случае изменится распределение вероятности разрыва связи по длине цепи. В настоящей работе на основе модели цепи со свободным вращением и фиксированными валентными углами проанализировано влияние корреляции между обобщенными координатами, вызванной жесткостью связей, на распределение вероятности их разрыва по длине цепи.

Статистическая сумма цепи по вращательным степеням свободы в данной модели может быть приведена к виду [8]

$$Q = \frac{1}{\sigma h^s} (2\pi kT)^{s/2} \int_{\alpha_1}^{\beta_1} \dots \int_{\alpha_s}^{\beta_s} \sqrt{\det(a_{ij})} dq_1 \dots dq_s, \quad (1)$$

где  $q_s$  — углы внутреннего вращения (обобщенные координаты);  $a_{ij}$  — матрица, элементы которой являются функциями обобщенных координат и длин связей;  $\sigma$  — число симметрии молекулы.

В переходном состоянии с разрывающейся  $i$ -й связью длина соответствующего звена принимается равной  $l' = \delta l$ , где  $l$  — равновесная длина звена;  $\delta$  — относительное удлинение в переходном комплексе;  $\delta = 1,3 - 1,9$  [9]. Вероятность распада  $i$ -го звена  $W_i$  пропорциональна отношению вращательных статистических сумм переходного и основного состояний

$$W_i \sim Q_i^*/Q,$$

где  $Q_i^*$  — статистическая сумма молекулы в переходном комплексе.

В работе интегралы вида (1) вычисляли на ЭВМ методом Монте-Карло для полиметиленовых цепей с различным числом звеньев и разной величиной  $\delta$ . Основную трудность при расчете статистических сумм молекул с внутренним вращением вызывает вычисление подынтегрального выражения в уравнении (1), представляющего собой для макромолекул с большим числом звеньев корень из определителя матрицы большой размерности; элементы матрицы являются сложными функциями обобщенных координат и длин связей. Для вычисления элементов матрицы в данной работе предлагается алгоритм, позволяющий эффективно реализовать данную процедуру на ЭВМ.

Рассмотрим цепную молекулу из  $N$  мономерных звеньев. Пространственное положение звеньев в силу наличия связей описывается векторами  $\rho_i$ ,  $i=1, N-1$ . В качестве обобщенных координат, характеризующих  $\rho_i$ , выберем полярный и азимутальный углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  сферической системы координат, задающие направление  $\rho_1$ , и углы  $\varphi_{k+1}$  поворота звена  $\rho_k$  вокруг оси, задаваемой звеном  $\rho_{k-1}$ ,  $k=2, N-1$ . Каждому вектору  $\rho_i$ ,  $i=1, N$ ,  $\rho_j$ ,  $j=1, N-1$  сопоставим матрицу-столбец  $X_i$ ,  $Y_j$  соответственно, состоящую из компонент вектора. Для  $\rho_1$  имеем

$$Y_1 = l_1 \begin{pmatrix} \sin \varphi_2 \cos \varphi_1 \\ \sin \varphi_2 \sin \varphi_1 \\ \cos \varphi_2 \end{pmatrix},$$

где  $l_1$  — длина первого звена.

Для описания  $\rho_2$  переходим в систему координат, в которой ось  $OZ$  совпадает по направлению с  $\rho_1$ , поворачивая исходную систему координат вокруг оси  $OZ$  на угол  $\varphi_1$ , а затем вокруг оси  $OY$  на угол  $\varphi_2$ . В ней второе звено есть вектор

$$\mathbf{R}_2 = l_2 (\sin \theta_0 \cos \varphi_3, \sin \theta_0 \sin \varphi_3, -\cos \theta_0),$$

где  $l_2$  — длина второго звена,  $\theta_0$  — валентный угол.

Для перехода в исходную систему координат используем матрицу

$$A(-\varphi_1)B(-\varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 & \sin \varphi_2 \cos \varphi_1 \\ \cos \varphi_2 \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & \sin \varphi_2 \sin \varphi_1 \\ -\sin \varphi_2 & 0 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} A(-\varphi_1) &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 & 0 \\ \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I - a_3 \sin \varphi_1 + a_3^2 (1 - \cos \varphi_1) \\ B(-\varphi_2) &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & 0 & \sin \varphi_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & 0 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix} = I - a_2 \sin \varphi_2 + a_2^2 (1 - \cos \varphi_2) \\ a_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad a_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

( $a_2, a_3$  – генераторы векторного представления группы  $SO(3)$  вращений трехмерного пространства). Таким образом,  $Y_2 = A(-\varphi_1)B(-\varphi_2)Z_2$ , где  $Z_2$  – матрица-столбец, соответствующая  $R_2$ . Продолжая этот процесс, для  $N$ -го звена получим

$$Y_{N-1} = A(-\varphi_1)B(-\varphi_2)A(-\varphi_3)B(-(\pi-\theta_0)) \dots A(-\varphi_{N-1})B(-(\pi-\theta_0))Z_{N-1}$$

Кинетическая энергия полимерной цепочки в обобщенных координатах

$$\begin{aligned} \text{есть квадратичная форма обобщенных скоростей: } T &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N a_{ij} \dot{\varphi}_i \dot{\varphi}_j, \text{ где } a_{ij} = \\ &= \sum_{k=1}^N m_k \frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_i} \frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_j}, \text{ } m_k \text{ – масса } k\text{-го звена. В системе центра масс } \frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_i} = \\ &= \sum_{j=1}^{N-1} b_{kj}(N) \frac{\partial \mathbf{r}_j}{\partial \varphi_i}, \text{ где } i, k = \overline{1, N}, b_{kj}(N) \text{ – вес суммирования.} \end{aligned}$$

Представление матриц перехода через генераторы группы  $SO(3)$  позволяет просто реализовать вычисление  $\partial \mathbf{r}_j / \partial \varphi_i$ , например

$$\frac{dY_{N-1}}{d\varphi_{N-1}} = -A(-\varphi_1)B(-\varphi_2)A(-\varphi_3)B(-(\pi-\theta_0)) \dots a_3 A(-\varphi_{N-1})B(-(\pi-\theta_0))Z_{N-1}$$

При реализации алгоритма для экономии ресурсов ЭВМ удобнее вместо преобразований векторов с помощью матриц

$$A(-\varphi_i) = I - a_3 \sin \varphi_i + a_3^2 (1 - \cos \varphi_i)$$

и

$$B(-\varphi_2) = I - a_2 \sin \varphi_2 + a_2^2 (1 - \cos \varphi_2)$$

использовать преобразования спин-тензоров  $\xi_j = \sigma R_j$  с помощью матриц

$$A'(-\varphi_i) = I \cos \frac{\varphi_i}{2} - i \sigma_3 \sin \frac{\varphi_i}{2}, \quad B'(-\varphi_2) = I \cos \frac{\varphi_2}{2} - i \sigma_2 \sin \frac{\varphi_2}{2},$$

где  $\sigma = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}$ , матрицы Паули, с соответствующим

законом преобразования тензоров. Тогда

$$\begin{aligned} \rho_i \sigma &= A'(-\varphi_1)B'(-\varphi_2) \dots A'(-\varphi_i)B'(-(\pi-\theta_0)) (R_i \sigma) \times \\ &\quad \times (A'(-\varphi_1)B'(-\varphi_2) \dots A'(-\varphi_i)B'(-(\pi-\theta_0)))^{-1}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho_{N-1}}{\partial \varphi_{N-1}} \sigma = -\frac{i}{2} A'(-\varphi_1)B'(-\varphi_2)A'(-\varphi_3)B'(-(\pi-\theta_0)) \dots \sigma_3 A'(-\varphi_{N-1}) \times$$

$$\times B'(-(\pi-\theta_0)) (R_{N-1} \sigma) (A'(-\varphi_1)B'(-\varphi_2)A'(-\varphi_3)B'(-(\pi-\theta_0)) \dots$$

$$\dots A'(-\varphi_{N-1})B'(-(\pi-\theta_0)))^{-1} + h.c,$$

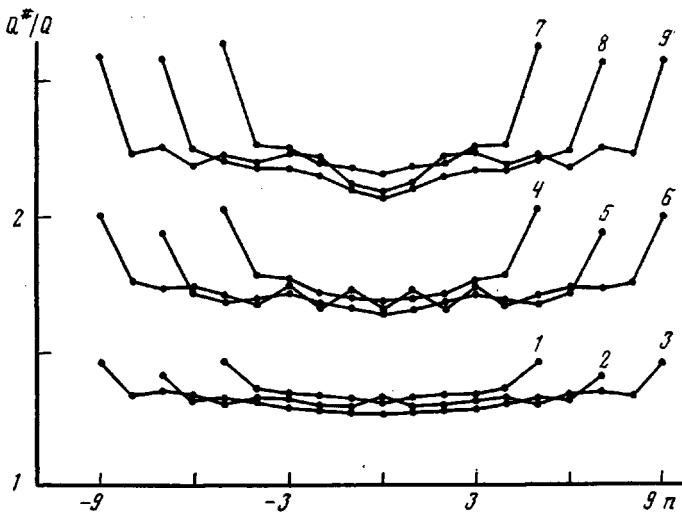


Рис. 1

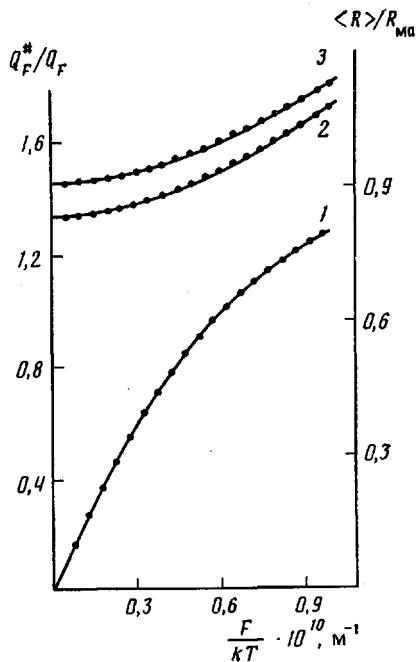


Рис. 2

где  $h_S$  — выражение, эрмитово сопряженное данному. Особенность использования спинорного представления группы вращений состоит в том, что матрицы Паули и единичная являются базисными в пространстве двурядных матриц, и при машинных вычислениях удобно представлять матрицу перехода в виде вектора с координатами — коэффициентами разложения по матрицам Паули, что позволяет существенно экономить ресурсы ЭВМ.

На рис. 1 представлены зависимости отношения статистических сумм переходного и основного состояния от номера распадающегося звена.

Как видно из рис. 1, при учете корреляций между обобщенными координатами распределение вероятности разрыва оказывается неравномерным: наиболее реакционноспособными оказываются концевые звенья и в несколько меньшей степени соседние с ними. Этот результат согла-

Рис. 1. Изменение относительной вероятности разрыва связи от номера распадающегося звена  $n$  и величины относительного удлинения  $\delta$  разрывающейся связи. Нумерация звеньев от центрального звена. Цепочки из 12 (1, 4, 7), 16 (2, 5, 8) и 20 (3, 6, 9) мономерных звеньев; относительное удлинение в 1,3 (1–3), в 1,6 (4–6) и в 1,9 раза (7–9)

Рис. 2. Изменение относительной деформации молекулы (1) от величины приложенной силы ( $\delta=1,3$ ) и относительной вероятности разрыва связи (2, 3); 2 — вероятность разрыва для центрального звена, 3 — то же для концевого звена цепочки

суется с данными расчета распределения кинетической энергии по длине цепи методом молекулярной динамики [10].

Моделирование процесса распада цепи с учетом корреляции между ее звеньями позволяет оценить влияние внешней нагрузки на этот процесс, т. е. методом машинного эксперимента выяснить справедливость высказанных в работе [4] соображений о вкладе энтропийной упругости в долговечность сетчатого эластомера. Статистическую сумму молекулы, находящейся в поле внешней силы  $F$ , приложенной к концам цепи, можно записать следующим образом:

$$Q_F = \frac{1}{\sigma h^s} (2\pi kT)^{s/2} \int_{\alpha_1}^{\beta_1} \dots \int_{\alpha_s}^{\beta_s} \sqrt{\det(a_{ij})} \exp \left\{ \frac{FR}{kT} \right\} dq_1 \dots dq_s,$$

где  $R$  – расстояние между концами цепи.

Как видно из рис. 2, при приложении внешней силы, начиная со значений  $\frac{F}{kT} \sim 0.4 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ , вероятность распада молекулы начинает существенно возрастать, хотя при этом средняя относительная деформация остается еще в пределах, соответствующих конформационной высокоэластичности. Это подтверждает высказанную гипотезу о том, что энтропийная упругость сетки может оказывать влияние на ее долговечность [4], вопреки широко распространенному убеждению о распаде цепей преимущественно по энергетическому механизму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М., 1983.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981.
3. Halpin J. G. // Rubber Chem. and Technol. 1965. V. 38. P. 1007.
4. Соловьев М. Е., Раухваэргер А. В., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 661.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
6. Добродумов А. В., Ельяшевич А. М. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 6. С. 1891.
7. Манелис Г. Б., Смирнов Л. П., Полианчик Е. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1157.
8. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959.
9. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., 1975.
10. Балабаев Н. К., Гриевцов А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 121.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию

Отделение института химической физики  
АН СССР

9.III 1987

УДК 541.64:547.415

#### УСКОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В., Цейтлин Г. М.

Акцепторно-катализитическая полиэтерификация широко известна как метод синтеза полимеров, в том числе и конформационно-регулярного строения [1]

