

УДК 541.64:539(3+199)

## МОДЕЛЬНЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ РАСПАДА ЦЕПИ ПОЛИЭТИЛЕНА К ДЕФОРМАЦИИ<sup>1</sup>

© 1997 г. Б. Э. Крисюк

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 07.05.96 г.  
Принята в печать 18.09.96 г.

С помощью программы MOPAC с использованием гамильтониана MNDO выполнены расчеты зависимости энергии активации реакции разрыва молекул, моделирующих ПЭ-цепь (октан, декан), от величины их деформации. Показано, что переходное состояние такой реакции имеет бирадикальную природу. Деформация молекул в пределах точности расчета (10%) подчиняется закону Гука с модулем Юнга порядка 290 ГПа. Образование переходного состояния сопровождается увеличением длины молекулы на ~0.6 Å. Сравнение этого результата с данными по долговечности ПЭВП дает долю несущих цепей около 15%.

В ряде работ было экспериментально и теоретически показано, что деформация реакционного центра может существенно изменять реакционную способность как низкомолекулярных соединений [1–3], так и полимерных молекул [4–6]. В работах [7, 8] нами была предпринята попытка систематизировать полученные ранее результаты и выработать общую концепцию этого эффекта. Было показано, что в общем случае энергия активации какой-либо реакции линейно зависит от деформации, и ее чувствительность прямо пропорциональна изменению размера реакционного центра при образовании переходного состояния. С этой точки зрения можно ожидать, что наибольший эффект влияния деформации будет в реакциях, сопровождаемых распадом скелетных связей, примером которых является изученная нами реакция кислотного гидролиза ПА-6 [6]. Другой яркий пример такого типа реакций – мономолекулярная реакция разрыва скелетных связей, интенсивно протекающая в деформированных полимерах при их испытании на долговечность. Исследование этой реакции и является целью настоящей работы. Здесь мы сознательно абстрагируемся от конкретного механизма разрушения и рассматриваем только кинетику процесса образования первичных радикалов. С кинетической точки зрения неважен и механизм передачи внешней деформации на полимерную цепь.

Данная реакция является лимитирующей стадией процесса разрушения, поэтому для правильной оценки долговечности и эксплуатационных параметров материала в изделии очень важно знать ее

чувствительность к деформации цепи. Кроме того, независимое определение этого параметра позволит из экспериментальных данных по кинетике образования радикалов оценить величину коэффициента перегрузки или долю держащих цепей.

В настоящей работе мы предприняли попытку методами квантовой химии оценить изменение энергии активации реакции разрыва макромолекулы ПЭ при ее растяжении и тем самым вычислить ее чувствительность к деформации.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В предыдущих наших работах [7, 8] было показано, что полуэмпирические расчеты энергетики реакций деформированных молекул с использованием метода MNDO дают разумные результаты, согласующиеся с известными экспериментальными данными. В данной работе расчеты выполняли по программе MOPAC версии 6 и 7 с использованием гамильтониана MNDO [9]. Для правильного моделирования полимерных реакций важно выбрать наиболее реалистическую модель, которая была бы доступна для расчета. В настоящей работе исследуется изолированная цепь ПЭ, имеющего неполярный характер. В реальном ориентированном ПЭ цепи деформируются в аморфной области из-за изменения расстояния между соседними кристаллитами, поэтому в расчете деформацию задавали путем изменения расстояния между концевыми атомами углерода. В качестве моделей цепи ПЭ использовали молекулы насыщенных углеводородов от этана до декана в конформации плоского *транс*-зигзага. При этом достаточной считали такую длину модельной молекулы, при которой

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33907).

результат расчета от самой длины уже не зависит. Выбор координаты реакции здесь довольно естествен – ею служило расстояние между двумя центральными атомами углерода.

Расчет строили следующим образом. Сначала определяли равновесную длину данной модельной молекулы. Затем фиксировали расстояние между концевыми атомами С, соответствующее величине относительной деформации  $\varepsilon$  от 0 до 5–8%. Для каждого значения  $\varepsilon$  путем изменения координаты реакции  $R$  с шагом 0.05 Å и оптимизацией при этом всех остальных координат выполняли расчет профиля поверхности потенциальной энергии. В изучаемой реакции исходное состояние – это основное состояние молекулы, а конечное – бирадикальное, и заранее неясно, к какому из них ближе активированный комплекс. Напомним, что в отличие от системы из двух атомов, где основное состояние является связывающим, а бирадикальное – разрывающим и переходное состояние находится на пересечении этих термов, в более сложных системах бирадикальное состояние также может быть одним из связывающих. Примером могут служить хорошо известные стабильные бирадикалы. В связи с этим расчет профиля поверхности потенциальной энергии (ППЭ) выполняли как для основного, так и для бирадикального состояний.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует подчеркнуть, что для данной реакции зависимость энергии активации от деформации естественна – чем больше “закачивается” энергии в удлинение связи, тем меньше ее надо добавить для разрыва последней. Однако мы деформируем не связь, а всю молекулу, что проявляется, например, в появлении релаксации деформации образующихся свободных радикалов. Поэтому для более точного описания ППЭ в области переходного состояния расчет выполняли также при фиксированном  $R$  и нарастающем  $L$ , и истинной координатой реакции здесь является комбинация этих двух параметров. Отметим также, что во всех случаях речь будет идти о ППЭ в координатах  $R-L$  без вычета энергии исходного состояния при данной деформации. Связано это с тем, что важнейшими параметрами для описания реакций деформированных молекул являются координаты седловых точек на этой поверхности ( $R^*, L^*$ ), т.е. точки, через которую проходит реакция свободной молекулы, а параметр  $L^*-L_0$  ( $L_0$  – равновесная длина молекулы) – есть искомый параметр чувствительности к деформации исследуемой реакции [7, 8].

На рис. 1 представлена зависимость разницы расчетных значений стандартных энталпий образования основного и бирадикального состояний  $\Delta\Delta H$  молекулы октана в зависимости от значения  $R$ . Видно, что при значениях длины связи С–С, близ-

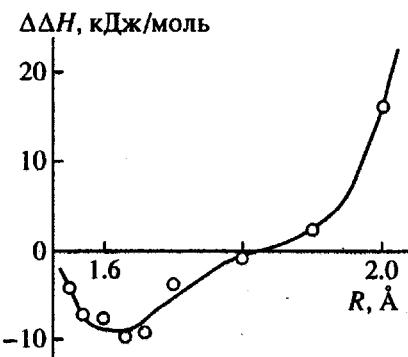


Рис. 1. Разность энталпий образования основного и бирадикального состояний молекулы октана в зависимости от расстояния между центральными атомами углерода.

ком к равновесному (1.548 Å по данным MNDO), основное состояние, как и следовало ожидать, энергетически значительно выгоднее бирадикального (этому соответствуют отрицательные значения  $\Delta\Delta H$ ); последнее состояние также является связывающим. Но уже при  $R = 1.87$  Å величины энталпий образования обоих состояний сравниваются, и при больших значениях  $R$  бирадикальное состояние становится выгоднее. Важно также отметить, что пересечение уровней энергий происходит достаточно гладко, на что указывает небольшой наклон кривой на рис. 1 при пересечении оси абсцисс по сравнению с наклоном зависимости  $\Delta H(R)$  при этом же значении  $R$  (35.6 и 503 кДж/моль Å соответственно). Это свидетельствует о том, что термы проходят вблизи друг друга при достаточно большом интервале изменения  $R$ , что дает основания предположить следующее: в реальной реакции такому переходу ничто не препятствует.

Следовательно, профиль ППЭ указанной реакции должен включать в себя переход из основного состояния в бирадикальное перед образованием активированного комплекса, а последний является бирадикалом. Этот профиль для молекулы октана в свободном состоянии (т.е. когда общая длина молекулы в процессе расчета оптимизируется вместе с другими координатами) представлен на рис. 2. Энергия активации распада составляет 251.6 кДж/моль (для молекулы декана – 251.3 кДж/моль) и приближается к значениям энергии диссоциации молекул парафинов и полимеров [10]. Как и следовало ожидать, энергия активации обратной реакции рекомбинации радикалов мала и составляет 26.4 кДж/моль (заметим, что энергия активации рекомбинации метильных радикалов по данным MNDO в точности равна нулю). Эти факты позволяют, на наш взгляд, считать, что для рассматриваемой реакции параметризация используемых полимерических методов расчета удачна и к полученным результатам можно относиться с доверием.

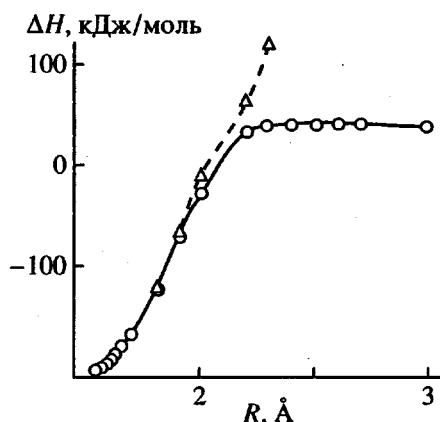


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии реакции разрыва модельной молекулы октана. Пунктиром показан профиль энергии основного состояния.

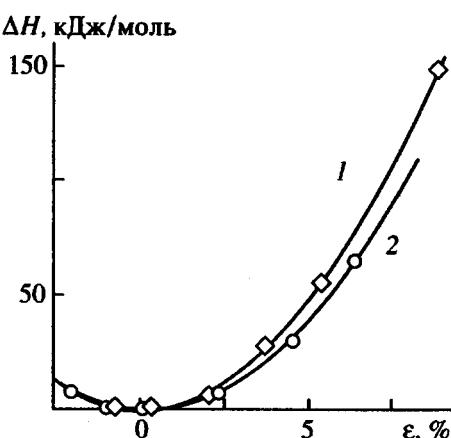


Рис. 3. Зависимость энталпий образования октана (1) и декана (2) от величины деформации.

Прежде чем перейти к данным по реакциям деформированных молекул, рассмотрим данные по деформации. На рис. 3 приведены зависимости  $\Delta H$  от величины относительной деформации модельных молекул  $\epsilon$ . Сплошными кривыми показано описание расчетных точек параболами. Как видно, закон Гука применим к описанию деформации молекул до значительных величин  $\epsilon$ , что мы уже отмечали ранее [7]. По методу наименьших квадратов получены значения<sup>2</sup>  $L_0$ , которые оказались равными 9.088 и 11.665 Å для октана и декана соответственно. Что же касается получаемых при этом значений модуля Юнга  $E$ , то для обеих модельных молекул они практически совпадают и составляют 290 ГПа для октана и 296 ГПа для декана (здесь площадь сечения  $1.8 \times 10^{-19} \text{ м}^2$  взята из рентгеноструктурных данных [11]). Для молекулы гептана  $E = 257$  ГПа, т.е. эта молекула мала и не может служить моделью полимерной цепи. Вычисленные величины модуля близки к известным экспериментальным и расчетным величинам, полученным другими способами и составляющим  $\sim 270$  ГПа. Причины некоторой неопределенности величин модуля Юнга для полимерной цепи и разброса его значений, полученных различными способами, обсуждены в работе [12]. Отметим только, что для описания деформации макрополимеров ПЭ достаточно в качестве модельной молекулы использовать молекулу октана.

В работах [7–9] было показано, что чувствительность химических реакций к нагрузке пропорциональна величине  $(L^* - L_0)$ , где  $L^*$  и  $L_0$  – значе-

ние длины реакционного центра в переходном и исходном состояниях соответственно. Однако такой результат был получен только для тех реакций, у которых ППЭ в координатах  $R-L$  имеет седловую точку. Для рассматриваемой реакции распада скелетных связей это заранее не очевидно. Действительно, если рассматривать разрыв молекулы этана, то там  $R$  просто совпадает с  $L$  и сколько энергии вложено в деформацию, на столько и понизится барьер реакции. Иными словами, зависимость энергии активации от деформации становится квадратичной, а седловая точка исчезает вместе с вырождением поверхности.

В табл. 1 и 2 приведены значения энталпий образования различных состояний модельных молекул в районе переходного состояния. Видно, что седловая точка на ППЭ для данной реакции все-таки существует. Единственным качественным отличием этой формы потенциальной поверхности от исследованных ранее является вырождение долины, в которой оказываются продукты реакции, в плоскость, расположенную на уровне энталпии образования двух удаленных радикалов. Причина этого достаточно проста – образование двух удаленных невзаимодействующих частиц, энергия которых не зависит от  $R$  и  $L$ . В остальном такая ППЭ по форме аналогична изученным ранее. В области переходного состояния она достаточно пологая, поэтому координаты седловой точки определены с погрешностью  $\sim 0.02$  Å, тогда как для реакции отрыва атома водорода от углеводородов озоном ошибка определения этих координат была 0.001 Å [7].

Таким образом, развитые ранее представления о причинах зависимости реакционной способности от деформации оказываются применимыми и для распада скелетных связей. Для определения искомых значений координат седловой точки

<sup>2</sup> Ограничиться расчетом конфигурации свободной молекулы для определения значения  $L_0$  оказалось невозможным из-за плохой сходимости по этой координате. Поэтому приходилось вычислять энергию при нескольких  $L$ , близких к  $L_0$ , описывать эти точки параболой и затем только вычислять  $L_0$ .

Таблица 1. Значения энталпий образования молекулы октана  $\Delta H$  при общей ее длине  $L$  и длине связи  $R$  между четвертым и пятым атомами углерода

$L, \text{ \AA}$	$\Delta H$ (кДж/моль) при величине $R$ ( $\text{\AA}$ )					
	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
9.1	—	60.776	—	60.428	57.889	—
9.2	—	55.941	57.667	56.724	54.495	—
9.3	44.477	51.072	54.512	55.409	51.575	—
9.4	44.975	48.428	50.875	50.427	48.658	46.082
9.5	44.146	48.344	48.985	48.575	46.446	46.270
9.6	45.110	47.900	50.280	46.773	47.649	42.629
9.7	47.854	49.245	49.124	47.087	43.914	41.171
9.8	55.115	53.255	50.108	47.908	43.530	40.530
9.9	56.984	56.938	52.015	47.892	44.762	40.400
10.0	65.858	64.903	55.031	48.939	46.765	40.291
10.1	—	—	—	53.774	45.596	41.653
10.2	—	—	—	—	47.494	41.724
10.3	—	—	—	—	56.146	42.964

данные табл. 1 и 2 были описаны квадратичной зависимостью вида

$$\Delta H = a(L - L_0)^2 + b(L - L_0)(R - R_0) + c(R - R_0)^2$$

Значения коэффициентов определяли методом наименьших квадратов и затем вычисляли величины  $R^*$  и  $L^*$ . Они составили 2.60 и 9.63 Å для октана и 2.57 и 12.27 Å для декана соответственно. Следует отметить, что для более точного нахождения седловой точки мы использовали два метода расчета: при постоянном  $L$  варьировали значения  $R$  и при постоянном  $R$  варьировали величину  $L$ . Оба метода дали примерно одни и те же значения, но первый оказался удобнее для предварительных расчетов, в которых определяется область нахождения седловой точки, а второй – быстрее и точнее уже внутри этой области.

Значение параметра  $(L^* - L_0)$  для октана составляет 0.54, а для декана 0.61 Å. Такое значение несколько неожиданно, поскольку разрывное удлинение связи  $(R^* - R_0)$  почти вдвое больше и составляет 1–1.05 Å. Эти величины различаются из-за того, что связь разрывается под углом к ради-

ус-вектору, направленному от первого атома к последнему. Параметры чувствительности к деформации для октана и декана в пределах точности расчета одинаковы, что свидетельствует об отсутствии влияния на результат длины модельной молекулы. Следовательно, приведенные данные могут быть применены и для полимеров. Как и ожидалось [9], параметр  $(L^* - L_0)$  для этой реакции достаточно большой, и она обладает наибольшей чувствительностью к деформации из всех исследованных к настоящему времени реакций.

Таким образом, наличие седловой точки на ППЭ позволяет применить к этой реакции развитые ранее представления. Зависимость константы скорости распада молекулы  $k$  от величины, действующей на молекулу силы  $f$ , имеет вид [7, 8]

$$\lg(k/k_0) = -(L^* - L_0)*f/RT, \quad (1)$$

где  $k_0$  – константа скорости при нулевой нагрузке. Нетрудно заметить, что данная зависимость эквивалентна известной формуле Журкова, полученной для долговечности или ползучести твердых тел. Однако в реальных полимерах макроцепи нагружены неравномерно и реальный экспериментальный коэффициент в формуле (1) выше расчетного на множитель, зависящий от типа функции распределения внешнего усилия по молекулам полимера. Если считать, что есть несущие и не несущие цепи, то отношение расчетных и экспериментальных коэффициентов в формуле (1) даст долю держащих цепей, поделенную на степень аморфности (предполагается, что вся деформация локализована в аморфных слоях).

Для ПЭВП экспериментальное значение активационного объема разрушения составляет  $1.1 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$  [13] или  $18.3 \text{ \AA}^3$ , а расчетное значение –  $0.972 \text{ \AA}^3$ . Оценим долю несущих цепей, предполагая обычную для ПЭВП степень кристалличности 70%. Из сравнения с результатами расчета видно, что доля несущих цепей составляет около 15%. Конечно, прямое сравнение расчета и эксперимента по долговечности возможно только в том случае, если предположить, что большую часть времени процесс разрушения развивается как квазигомогенный и структура материала остается неизменной.

Таблица 2. Значения энталпий образования молекулы декана  $\Delta H$  при общей ее длине  $L$  и длине связи  $R$  между пятым и шестым атомами углерода

$L, \text{ \AA}$	$\Delta H$ (кДж/моль) при величине $R$ ( $\text{\AA}$ )								
	2.3	2.35	2.4	2.45	2.5	2.55	2.6	2.65	2.7
12.0	—	—	8.916	10.362	13.266	16.525	16.483	15.440	15.461
12.3	—	—	6.314	10.416	8.883	8.418	9.126	—	7.948
12.7	28.215	28.433	28.019	25.467	22.525	20.393	12.943	—	—

Из приведенных данных следует, что полуэмпирические методы квантовой химии вполне пригодны для вычислений параметров мономолекулярной реакции распада скелетной связи в полимерной молекуле. Развитый подход можно применять для анализа структуры полимеров, в частности для определения интегрального коэффициента перенапряжения, доли несущих цепей и пр.

Автор признателен А.К. Хитрину за интерес к работе и ценные советы при написании статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.А., Раковски С.К., Шопов Д.М., Рубан Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 282; 1976. № 5. С. 982.
2. Jones S.H., Whittle E. // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. V. 2. № 6. P. 479.
3. Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987/1988. V. 27. № 3/4. P. 343, 379.
4. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1736, 1741.
5. Крисюк Б.Э., Смирнов К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 328.
6. Крисюк Б.Э., Черемисин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 93.
7. Крисюк Б.Э., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 127; 1993. Т. 12. № 2. С. 253.
8. Krisyuk B.E., Polianczyk E.V. // Int. J. Polym. Mat. 1994. V. 23. № 1/2. P. 1.
9. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899, 4907.
10. Степанян А.Е., Папулов Ю.Г., Краснов Е.П., Кураков Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2033.
11. Sakurada I., Ito T., Nakamae K. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. P. 651.
12. Suhai S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 9. P. 5071.
13. Журков С.Н., Корсуков В.Е. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 11. С. 2071.

## Model Quantum-Chemical Calculation of Sensitivity of the Polyethylene Chain Degradation with Respect to Deformation

B. E. Krisyuk

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Dependence of the activation energy for the rupture of molecules modeling the PE chain (octane and decane) on their deformation was calculated using the MOPAC program applying MNDO Hamiltonian. The transition state of such a reaction was shown to have a biradical character. The deformation of molecules follows (within a calculation accuracy of 10%) the Hooke's law with a Young's modulus of the order of 290 MPa. The formation of the transient state is accompanied by ~0.6 Å molecule elongation. A comparison of this value with data on the durability of HDPE yields an estimate for the fraction of carrier chains about 15%.