

УДК 541(64+515):539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ЦЕПИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ РАСПАДА СРЕДИННОГО МАКРОРАДИКАЛА

© 2002 г. Б. Э. Крисюк

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 25.12.2001 г.

Принята в печать 08.04.2002 г.

Методами MNDO и AM1 выполнены расчеты поверхности потенциальной энергии реакции распада срединного макрорадикала ПЭ. Моделями цепи ПЭ служили молекулы гептана, октана и декана. Показано, что эта реакция резко ускоряется при деформировании; зависимость ее энергии активации от приложенной силы параболическая. Оба полуэмпирических метода дают близкие результаты, но деформацию исходного радикала лучше описывает метод AM1. Результаты трактуются в рамках ранее развитых представлений о механизме влияния деформации реакционного центра на его реакционную способность.

Полученные в последнее время экспериментальные результаты показывают, что деформация реакционного центра может очень существенно (иногда на порядки) изменять его реакционную способность как в низкомолекулярных соединениях [1, 2], так и в макромолекулах [3–5]. Этот эффект не зависит от природы деформации, которая может быть вызвана внешним механическим воздействием или же обусловлена структурными особенностями соединения. К настоящему времени подробно экспериментально изучена зависимость константы скорости от величины внешнего механического напряжения для реакции взаимодействия озона со связями C–H насыщенных полимеров, с двойными связями C=C ненасыщенных полимеров, для гидролиза полиамидов и полиэфиров, для процесса мономолекулярного распада напряженных макромолекул и т.д. Несмотря на самую разную природу этих реакций, зависимость константы скорости k от величины приложенного напряжения σ имеет во всех случаях вид

$$\ln(k/k_0) = \alpha\sigma/RT, \quad (1)$$

где коэффициент α зависит от структуры полимера, природы реакции, наличия катализаторов и

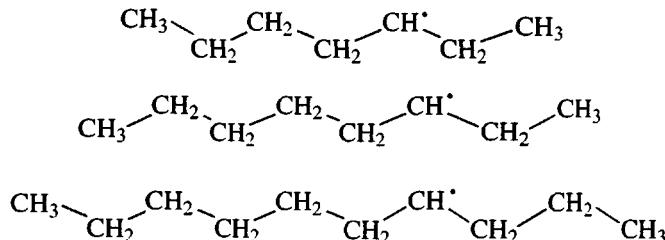
E-mail: bkris@mail.ru, kris@icp.ac.ru (Крисюк Борис Эдуардович).

определяет чувствительность процесса к деформации.

Ранее были выполнены квантово-химические расчеты изменения потенциальной поверхности некоторых реакций при деформировании макромолекул. Моделями макромолекул служили фрагменты цепей аналогичного строения и различной длины. Изучали следующие реакции: отрыв атома водорода озоном от предельных углеводородов [6], распад скелетной цепи в ПЭ [7], гидролиз полиамидов и полиэфиров [8, 9].

Настоящая работа посвящена квантово-химическому моделированию реакции распада срединного макрорадикала. Эта реакция наряду с первичным распадом макроцепи играет важную роль в процессе гомогенного накопления повреждений в нагруженных полимерах.

В качестве моделей срединных макрорадикалов ПЭ использовали гептильный, октильный и децильный радикалы. Разрываемая связь находилась в середине молекулы (в гептильном радикале между третьим и четвертым атомом C, в октильном – между четвертым и пятым, в децильном – между пятым и шестым), а свободная валентность располагалась на атоме C, соседнем с атомом при разрываемой связи.



Разрыв именно этой связи наиболее выгоден из-за образования в результате реакции двойной связи и соответствующего выигрыша в энергии. Координатой реакции служила длина разрываемой связи. Значение деформации варьировали путем изменения расстояния между концевыми атомами углерода. Конформацию цепи во всех случаях задавали в виде плоского *транс*-зигзага. Квантово-химический расчет выполняли по программе MORAC-7.2.

Ранее было показано, что для всех изученных реакций поверхность потенциальной энергии в координатах $\dot{U}(R, L)$, где R – координата реакции, L – длина модельной молекулы, имеет седловую точку с координатами (R^* , L^*), через которую проходит реакция свободной цепи. Форма поверхности потенциальной энергии вблизи седловой точки с хорошей точностью может быть описана квадратичной формой, а деформация исходных молекул – законом Гука. Получающиеся при этом модули упругости совпадают с известными теоретическими и экспериментальными оценками модуля отдельной цепи [6–10]. Если модуль упругости цепи при образовании переходного состояния меняется незначительно (а это так для большинства реакций, исключение составила лишь реакция распада макромолекулы ПЭ [11]), то изменение энергии активации ΔE_a при воздействии на цепь силы f равно

$$\Delta E_a = -(L^* - L_0)f, \quad (2)$$

что совпадает с экспериментальной зависимостью (1). Здесь L_0 – равновесная длина исходной молекулы.

Для сравнения с экспериментальными данными по действию механических напряжений на кинетику процесса необходимо также независимо оценить распределение внешней нагрузки по цепям. В силу экспоненциальной зависимости k от σ достаточно оценить лишь коэффициент перегрузки или долю несущих цепей. На эту тему в литературе существует много данных, дающих для ориентированных полимеров долю несущих цепей порядка 0.01–0.1.

В настоящей работе использован тот же подход. Зависимость энергии исходного состояния U_0 от L определяли при оптимизации всех остальных координат. Полученную зависимость $U_0(L)$ описывали, как и ранее [6, 8, 9, 11], законом упругой деформации

$$U_0(L) = D_0(L - L_0)^2 + U_0^0, \quad (3)$$

где D_0 – жесткость исходной молекулы, U_0^0 – энергия (энталпия) образования недеформированного радикала.

Форму поверхности потенциальной энергии в области вершины потенциального барьера определяли фиксируя значение L и последовательно увеличивая длину разрываемой связи R . Получив таким способом сечение поверхности потенциальной энергии при $L = \text{const}$, затем изменяли L и повторяли процедуру сначала. Полученный массив точек значений энергии системы вблизи барьера $U^*(R, L)$ при различных значениях R и L методом наименьших квадратов описывали выражением [6, 8, 9, 11]

$$U^*(R, L) = A(L - L^*)^2 + B(L - L^*)(R - R^*) + C(R - R^*)^2 + E_a^0 \quad (4)$$

Здесь E_a^0 – энергия активации реакции свободной молекулы; A , B , C – интерполяционные коэффициенты.

Во всех предыдущих расчетных работах был использован метод MNDO, который дал разумные результаты. Там, где это возможно, результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными, и они совпали. Однако при расчетах распада срединного радикала применение этого метода было не всегда успешным. Так, при описании деформации всех модельных радикалов получили четкую параболическую зависимость $U_0(L)$ при $L > L_0$ и практически отсутствие этой зависимости при $L < L_0$. Для децильного радикала результат подобного расчета приведен на рис. 1. Отсутствие зависимости $U_0(L)$ при $L < L_0$ не дает возможности точно определить саму величи-

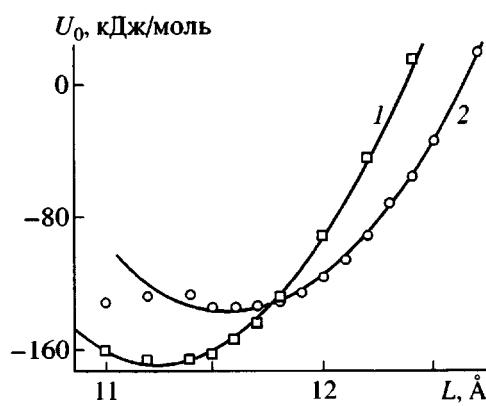


Рис. 1. Зависимость энергии (энталпии) U_0 образования децильного радикала от его длины L по данным AM1 (1) и MNDO (2).

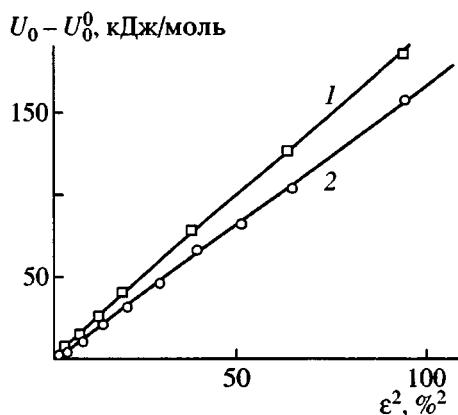


Рис. 2. Зависимость приращения энергии (энталпии) $U_0 - U_0^0$ образования децильного радикала от квадрата его относительной деформации ε по данным AM1 (1) и MNDO (2).

ну L_0 , в связи с чем в данной работе наряду с методом MNDO был использован метод AM1, который описывает деформацию радикалов достаточно хорошо (рис. 1). Значение равновесной длины L_0 и энергии (энталпии образования) недеформированного радикала U_0^0 , полученное методом MNDO несколько больше, чем при расчетах AM1 (табл. 1).

На рис. 2 представлена зависимость величины $U_0 - U_0^0$ от квадрата относительной деформации $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$. Видно, что растяжение радикалов хорошо описывается законом Гука по крайней мере до $\varepsilon = 10\%$ и, несмотря на отмеченный недостаток в параметризации метода MNDO, оба ме-

тода дают близкое значение модуля упругости цепи (близкий наклон прямых 1 и 2), включающей радикальный фрагмент. Полученные значения модуля упругости цепи E также приведены в табл. 1. Метод MNDO дает значения E на 10% меньше, чем AM1, что можно считать хорошим совпадением. Модуль упругости для гептильного радикала меньше, чем для остальных, следовательно, эта модельная молекула для описания деформации слишком мала, и полученные для гептильного радикала результаты могут содержать артефакты. Значения E для октильного и децильного радикалов совпадают и близки к величинам модуля упругости цепи ПЭ, равного 250–270 ГПа (как экспериментальные, так и расчетные величины [12]). Метод MNDO для цепи ПЭ дает значение мо-

Таблица 1. Значения равновесной длины L_0 , энергии (энталпии) U_0^0 образования недеформированного радикала, модуля упругости цепи E и жесткости D_0 , полученные методами MNDO (числитель) и AM1 (знаменатель) для различных модельных радикалов

| Радикал | L_0 , Å | U_0^0 , кДж/моль | E , ГПа | D_0 , кДж/моль Å ² |
|------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------------|
| Гептильный | $\frac{7.66}{7.47}$ | $\frac{-77.3}{-84.3}$ | $\frac{221}{244}$ | $\frac{156.1}{176.5}$ |
| Октильный | $\frac{9.01}{8.75}$ | $\frac{-95.5}{-113.3}$ | $\frac{260}{282}$ | $\frac{156.1}{178.8}$ |
| Децильный | $\frac{11.57}{11.30}$ | $\frac{-137.1}{-169.3}$ | $\frac{258}{287}$ | $\frac{120.9}{138.4}$ |

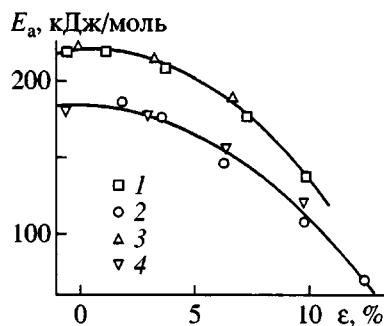


Рис. 3. Зависимость энергии активации E_a реакции распада радикала от величины его относительной деформации ϵ по данным MNDO (1, 2) и AM1 (3, 4) для децильного (1, 4) и октильного (2, 3) радикалов.

дуля 290 ГПа [7]. Сравнивая величины для радикала и молекулы, полученные методом MNDO, можно заключить, что наличие радикального фрагмента уменьшает модуль упругости цепи на ~10% (табл. 1).

В табл. 2 приведены результаты расчетов профилей поверхности потенциальной энергии в области седловой точки при различных R и L . Обработка этих результатов описанным выше способом позволила получить искомые параметры переходного состояния, приведенные в табл. 3. На рис. 3 представлены зависимости энергии активации распада модельных радикалов от величины исходной деформации. Оба метода расчета дают параболическую зависимость $E_a(\epsilon)$ с самого начала, причем точки, полученные одним методом для октильного и децильного радикалов, легли на одну кривую. Это свидетельствует о том, что уже октильный радикал верно отражает особенности реакции более длинных молекул и оказывается представительной моделью для реакции распада макрорадикала.

Из табл. 1 и 3 видно, что, как для октильного, так и децильного радикалов, значения L_0 и L^* между собой практически совпадают, что, согласно формуле (2), должно приводить к отсутствию зависимости E_a от ϵ . Это происходит потому, что выражение (2) получено в предположении слабого изменения жесткости молекулы D при образовании переходного состояния. Но в нашем случае это не так (табл. 1 и 3), переходное состояние обладает жесткостью в 4–5 раз меньшей по данным MNDO, либо в 3–3.5 раза меньшей по данным AM1. В работе [10] был выполнен анализ ситуа-

ции, возникающих при различных сочетаниях параметров, и показано, что при $f = \text{const}$ (f – сила, действующая на цепь) зависимость E_a от f описывается выражением:

$$\Delta E_a = -f^2(1/D^* - 1/D_0)/4 - f(L^* - L_0), \quad (5)$$

где D^* и D_0 – жесткости переходного и исходного состояний соответственно. Если L_0 и L^* близки, то линейный член в соотношении (5) равен нулю и все определяется квадратичным членом. Именно такой случай имеет место в данной работе. Для этой реакции не существует, таким образом, области малых деформаций, в которой квадратичным членом можно пренебречь, как это делалось для других реакций.

Однако во всех экспериментально исследованных к настоящему времени реакциях наблюдается зависимость вида (1), а квадратичных зависимостей не зафиксировано. Такое расхождение с экспериментом не является критическим и может быть вызвано несколькими обстоятельствами. Во-первых, эта реакция вносит не прямой вклад в кинетику накопления повреждений в полимере под нагрузкой, наряду с ней ключевую роль играет первичный распад цепей с образованием концевых радикалов. Отдельно кинетику распада срединного радикала пока не исследовали и зависимость константы скорости этой реакции от деформации неизвестна. Во-вторых, при экспериментальном исследовании результатом является зависимость интегральной (макроскопической) константы скорости от напряжения, а в данной работе получена аналогичная зависимость для локальной константы. Они могут отличаться из-за того, что внешняя нагрузка (и деформация) распределяется по цепям полимера неравномерно, и макроконстанта скорости является сверткой микроконстанты с функцией распределения внешней нагрузки по цепям полимера. И если отличие зависимостей макро- и микро-констант от деформации вызвано именно этой причиной, то результаты данной работы можно использовать для восстановления вида функции распределения нагрузки по цепям, что является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в работе получена зависимость энергии активации распада срединного макрорадикала от величины действующей на цепь силы (деформации). Оказалось, что эта зависимость квадратична, причем коэффициент при линейном члене практически равен нулю. Это приводит к отсутствию области малых деформаций, где зависимость

Таблица 2. Значения энергии (энталпии) U^* образования различных состояний модельных радикалов, соответствующих разным R и L (Å), в районе хребта поверхности потенциальной энергии

| Радикал | $R, \text{ \AA}$ | Значения U^* (кДж/моль) как функции L и R | | | | |
|------------|------------------|---|---------------|----------------|----------------|----------------|
| | | $L = 7.5$ | $L = 7.7$ | $L = 7.9$ | $L = 8.1$ | $L = 8.3$ |
| Гептильный | 2.0 | 99.1 77.3 | 97.2 50.5 | 96.8 99.1 | 77.3 97.2 | 50.5 96.8 |
| | 2.05 | 121.4 90.3 | 120.3 58.2 | 121.3 121.4 | 90.3 120.3 | 58.2 121.3 |
| | 2.10 | 137.8 97.2 | 136.6 61.3 | 141.6 137.8 | 97.2 136.6 | 61.3 141.6 |
| | 2.15 | 144.7 97.8 | 143.0 61.4 | 146.9 144.7 | 97.8 143.0 | 61.4 146.9 |
| | 2.20 | 143.1 94.3 | 140.9 59.5 | 143.2 143.1 | 94.3 140.9 | 59.5 143.2 |
| | 2.25 | 137.1 89.0 | 134.3 56.9 | 135.4 137.1 | 89.0 134.3 | 56.9 135.4 |
| | 2.30 | 129.1 — | 127.3 54.2 | 125.9 129.1 | — 127.3 | 54.2 125.9 |
| | $R, \text{ \AA}$ | $L = 8.7$ | $L = 9.0$ | $L = 9.3$ | $L = 9.6$ | |
| Октильный | 2.0 | 81.7 47.5 | 78.7 56.3 | 84.3 69.3 | 95.2 132.1 | |
| | 2.05 | 104.1 60.3 | 100.8 70.4 | 101.9 95.6 | 116.7 142.3 | |
| | 2.10 | 120.7 67.3 | 117.2 76.9 | 125.6 100.4 | 138.1 138.0 | |
| | 2.15 | 127.4 68.2 | 124.5 75.8 | 131.4 93.4 | 152.1 120.5 | |
| | 2.20 | 126.3 65.7 | 124.0 70.3 | 125.7 82.5 | 140.3 102.9 | |
| | 2.25 | 117.6 60.7 | 118.1 63.5 | 116.8 71.5 | 127.4 87.1 | |
| | 2.30 | 108.5 56.5 | 108.6 56.6 | 107.2 61.7 | 115.0 73.6 | |
| | $R, \text{ \AA}$ | $L = 11.5$ | $L = 11.7$ | $L = 12.0$ | $L = 12.4$ | $L = 12.7$ |
| Децильный | 1.9 | — | —39.4 | — | —70.4 | 84.7 158.5 |
| | 1.95 | — | — | — | —82.1 | — 165.8 |
| | 2.0 | 39.7 10.3 | 37.3 1.4 | 44.8 24.7 | 68.8 93.9 | 119.0 173.8 |
| | 2.05 | 61.7 16.0 | 62.9 19.4 | 67.2 41.1 | 89.3 105.6 | 136.0 181.7 |
| | 2.1 | 78.4 23.8 | 82.0 36.0 | 85.6 57.2 | 108.9 117.6 | 152.7 171.1 |

Таблица 2. Окончание

| Радикал Децильный | $R, \text{ \AA}$ | Значения U^* (кДж/моль) как функции L и R | | | | |
|----------------------|------------------|---|--------------|--------------|----------------|----------------|
| | | $L = 11.5$ | $L = 11.7$ | $L = 12.0$ | $L = 12.4$ | $L = 12.7$ |
| 2.15 | 2.15 | 85.4 22.8 | 90.6 32.3 | 93.6 56.9 | 134.4 100.1 | 168.9 145.9 |
| | 2.2 | 82.6 18.5 | 85.4 24.4 | 95.0 41.5 | 119.2 76.8 | 149.9 120.1 |
| | 2.25 | 75.5 9.5 | 77.1 14.4 | 79.1 27.7 | 104.1 57.3 | 130.8 103.2 |
| | 2.3 | 66.2 1.3 | 67.2 5.2 | 72.4 18.4 | 90.4 40.9 | 113.8 81.3 |

Примечание. В числителе – значения, полученные методом MNDO, в знаменателе – AM1.

Таблица 3. Значения длины разрываемой связи R^* , длины модельного радикала L^* , жесткости D^* и энергии U_0^* для переходного состояния, а также величина энергии активации E_a^0 реакции свободной молекулы

| Радикал | $R^*, \text{ \AA}$ | $L^*, \text{ \AA}$ | $D^*, \text{ кДж/моль \AA}^2$ | U_0^* | E_a^0 |
|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|---------------|----------------|
| | | | | кДж/моль | кДж/моль |
| Гептильный | 2.17 2.13 | 7.69 7.59 | 55.6 111.0 | 142.3 60.2 | 219.6 144.5 |
| Октильный | 2.17 2.13 | 8.93 8.70 | 52.5 90.4 | 124.4 68.4 | 219.9 181.7 |
| Децильный | 2.17 2.13 | 11.61 11.44 | 61.9 97.5 | 85.1 25.1 | 222.2 194.4 |

Примечание. В числителе – данные расчета методом MNDO, в знаменателе – AM1.

может быть приближена к линейной. Такая зависимость объясняется значительным изменением жесткости и малым изменением длины цепи при образовании переходного состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jokes S.H., Whittle E. // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. V. 2. № 6. P. 479.
2. Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Macromolec. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1987–88. V. 27. № 3/4. P. 343. P. 379.
3. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1736, 1741.
4. Крисюк Б.Э., Черемисин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 93.
5. Крисюк Б.Э., Смирнов К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 328.
6. Крисюк Б.Э., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 127.
7. Крисюк Б.Э. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 500.
8. Крисюк Б.Э., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 2. С. 252.
9. Krisyuk B.E., Polianczyk E.V. // Int. J. Polym. Mat. 1993. V. 23. № 1/2. P. 1.
10. Sakurada I., Ito T., Nakamae K. // J. Polym. Sci. C. № 15. P. 75.
11. Крисюк Б.Э. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1049.
12. Suhai S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 9. P. 5071.

Effect of Chain Deformation on the Degradation Kinetics of a Middle Macroradical

B. E. Krisyuk

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

Abstract—The potential energy surface for the degradation reaction of a PE middle macroradical was calculated using the MNDO and AM1 methods. Heptane, octane, and decane molecules served as models of the PE chain. The reaction was shown to be strongly accelerated by deformation, its activation energy being related to the applied force by the parabolic law. Both semiempirical methods give close results, but the AM1 method provides a better description of deformation of the initial radical. The results are discussed in the framework of the previously developed concept on the mechanism of the effect of deformation of the reaction center on its reactivity.