

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 6, с. 1049–1053

УДК 541.64:539(199+3)

### ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ. МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ

© 2002 г. Б. Э. Крисюк

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

Поступила в редакцию 26.06.2001 г.  
Принята в печать 10.12.2001 г.

Методом MNDO выполнен расчет влияния деформации  $\epsilon$  молекулы ПЭ на энергию активации реакции ее мономолекулярного распада  $E_a$ . В качестве модели цепи ПЭ использовали молекулы октана и декана. Показано, что, в отличие от ранее изученных реакций, зависимость  $E_a(\epsilon)$  линейна только в области малых ( $\epsilon \ll 3\%$ ) деформаций, в целом же она описывается квадратичной зависимостью. Предложен подход, позволяющий аналитически описать результаты расчета, причем в том числе и для реакции, протекающей под влиянием постоянной силы, действующей на молекулу. Рассмотрены возможные причины несовпадения вида зависимости локальной и интегральной констант скорости от нагрузки.

Полученные за 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]. При этом указанный эффект не зависит от природы деформации, которая может быть вызвана внешним механическим воздействием или же обусловлена структурными особенностями соединения. К настоящему времени подробно 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  $\sigma$  имеет во многих случаях следующий вид:

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

где коэффициент  $\alpha$  зависит от природы реакции, наличия катализаторов, структуры материала и

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

определяет чувствительность процесса к деформации. Таким образом, чтобы сказать, как тот или иной процесс будет реагировать на деформацию, необходимо научиться оценивать величину  $\alpha$ , для чего в свою очередь надо прояснить механизм эффекта.

С этой целью ранее нами были выполнены квантовые расчеты зависимости энергии активации изучаемых процессов от деформации модельной молекулы. В качестве последних брали низкомолекулярные соединения с реакционным центром аналогичного с полимером строения. Чтобы ограничиться разумной длиной модельной молекулы, определяли, при каком минимальном числе звеньев в ней результаты расчета перестают зависеть от этого числа. Например, для описания реакции отрыва атома водорода озоном от ПЭ достаточным оказался уже пропан [6], а для разрыва цепи ПЭ как минимум необходимо рассматривать октан [7].

Деформацию модельных молекул задавали путем введения в задачу различных расстояний между концевыми скелетными атомами без оптимизации в расчете этого параметра. Такой подход оказался весьма плодотворным. С его помощью удалось хорошо описать реакцию отрыва атома водорода озоном от ПЭ и ПП, кислотный гидро-

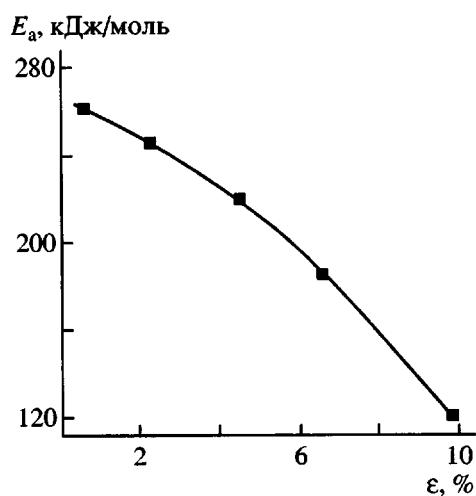


Рис. 1. Зависимость энергии активации распада цепи ПЭ (модель – октан) при  $L = \text{const}$  от деформации исходной молекулы  $\epsilon$ .

лиз сложных ПЭ и ПА [8, 9]. Расчет показал, что энергия активации указанных процессов линейно зависит от деформации (или силы), что совпадает с экспериментальной зависимостью (1). Более того, сравнение результатов расчета с экспериментом показало, что они находятся в разумном количественном соответствии. Однако уже при попытке рассчитать чувствительность к растяжению мономолекулярного распада цепи ПЭ [7] мы столкнулись с определенными трудностями: падение энергии активации оказалось более крутым, чем экспериментально наблюдаемое. В данной работе предпринята попытка вернуться к этой задаче и подойти к ее решению с более общих позиций.

Таблица 1. Значения энталпии образования состояний на гребне хребта поверхности потенциальной энергии при различных  $R$  и  $L$  вблизи седловой точки (модельная молекула – октан)

$R, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$R, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$
$L = \text{const}$			$R = \text{const}$		
2.4	9.45	43.53	2.65	9.15	59.25
2.5	9.53	47.72	2.68	9.30	53.80
2.6	9.63	49.02	2.67	9.50	50.15
2.7	9.72	47.14	2.59	9.70	49.42
2.8	9.92	43.45	2.37	10.00	60.38

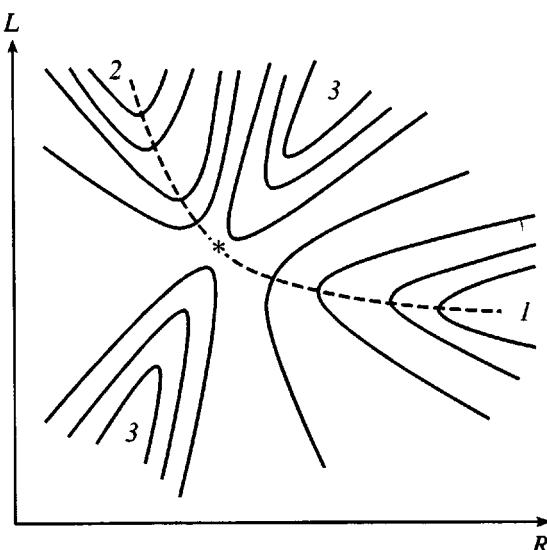


Рис. 2. Схематический вид поверхности потенциальной энергии как функции двух координат  $R$  и  $L$  для реакции распада цепи ПЭ. 1 – долина реагентов, 2 – долина продуктов, 3 – хребет, Звездочка – седловая точка. Штриховой линией показан путь реакции свободной молекулы.

На рис. 1 представлена зависимость изменения энергии активации  $\Delta E_a$  распада молекулы ПЭ от ее деформации. Модельная молекула – октан (аналогичные результаты получены и для декана), расчет выполнен по программе MOPAC-7.2. Координатой реакции служило расстояние  $R$  между срединными атомами С. Как отмечалось ранее, эта зависимость нелинейна. Из рис. 1 видно, что она хорошо описывается параболой, а это не соответствует многочисленным экспериментальным данным. Здесь расчет выполнен как сечение поверхности потенциальной энергии при фиксированной длине. Но в данном случае длина  $L$  сама становится полноправной координатой реакции, что подтвердили расчеты, выполненные при постоянном  $R$  и возрастающем  $L$ . Это дает другое сечение той же поверхности потенциальной энергии. Результаты таких расчетов на примере модельной молекулы октана приведены в табл. 1. Видно, что оба варианта расчета дают близкие результаты и показывают, что поверхность потенциальной энергии этой реакции имеет седловую точку, как и для других процессов [6–9]. Схематически вид поверхности потенциальной энергии для рассматриваемого процесса представлен на рис. 2. В работе [6] был предложен подход, дающий возможность аналитического описания результатов расчета. Энергия в области исходной молекулы  $U_0$ , как функция длины (условно принимаем здесь  $R = \infty$ ), мо-

жет быть описана параболической зависимостью (закон Гука)

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

где  $D_0$  и  $L_0$  – жесткость и равновесная длина (расстояние между концевыми атомами С) исходной молекулы соответственно (энергия равновесного исходного состояния принята за нуль). Наличие седловой точки у энергии, как функции двух координат  $U(R, L)$ , при небольших отклонениях этих координат от седловой точки позволяет описать поверхность потенциальной энергии в этой области квадратичной формой вида

$$U^*(R, L) = A(L - L^*)^2 + B(L - L^*)(R - R^*) + C(R - R^*)^2 + E_a^0 \quad (3)$$

Здесь  $R^*$  и  $L^*$  – координаты седловой точки,  $E_a^0$  – энергия активации реакции свободной молекулы,  $A, B, C$  – интерполяционные коэффициенты, получаемые обработкой результатов расчета методом наименьших квадратов. Если реакция осуществляется при  $L = L' = \text{const}$ , то ее путь пройдет не через седловую точку, а через точку с координатами  $(L', R')$ , а значение  $R'$  определится из соотношения

$$\partial U^*(R, L') / \partial R = 0,$$

откуда  $R' = R^* - (L' - L^*)B/2C$ . Подставляя это выражение в формулу (3), получаем

$$U^*(L') = D^*(L' - L^*)^2 + E_a^0,$$

где  $D^* = (A - B^2/4C)$  и по физическому смыслу является жесткостью переходного состояния. Тогда изменение энергии активации при относительной деформации реакционного центра  $\epsilon = (L' - L_0)/L_0 = \text{const}$ , и с учетом того, что  $f = 2D(L' - L_0)$  – сила, действующая на молекулу до начала реакции, может быть описано выражением

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

Свободный член в уравнении (4) соответствует приросту энергии активации вследствие того, что реакция идет через барьер при  $L = L_0$ , а не при  $L^*$ . В этом выражении появляется квадратичная зависимость  $\Delta E_a$  от  $f$ , а значит, и от  $\epsilon$ . Ранее в подобном рассмотрении мы ограничивались линейным членом.

Расчет выполняли, как уже говорилось выше, при  $L = \text{const}$  или при  $R = \text{const}$ . Однако реальным условиям нагружения макроцепей в полимере в большей степени соответствует режим  $f = \text{const}$ ,

где  $f$  – сила, действующая на реакционный фрагмент макромолекулы. Этому соответствует путь реакции по поверхности потенциальной энергии при постоянном градиенте энергии. В данном случае реакция будет сопровождаться изменением длины реакционного фрагмента от  $L' = f/2D_0 + L_0$  в исходном состоянии до  $L'' = f/2D^* + L^*$  в переходном. Тогда аналогично предыдущим выкладкам легко получить выражение, описывающее изменение энергии активации при  $f = \text{const}$

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

Рассмотрим несколько основных свойств выражений (4) и (5).

Обычно образование переходного состояния сопровождается некоторым разрыванием межатомных связей. Если при этом  $L^* > L_0$  (чаще всего так и бывает), то  $\Delta E_a < 0$  при любых деформациях, т.е. растяжение активирует процесс. Если  $L^* < L_0$ , то при малых деформациях  $\Delta E_a > 0$ , а при больших –  $\Delta E_a < 0$ . Для таких процессов может, таким образом, наблюдаться изменение характера зависимости  $\Delta E_a(\epsilon)$  по мере возрастания  $\epsilon$  от торможения реакции до ее ускорения.

Если при образовании переходного состояния жесткость увеличивается, то при  $L^* < L_0$  зависимость  $E_a(\epsilon)$  будет монотонно возрастающей функцией при всех  $\epsilon$ , а при  $L^* > L_0$  будет наблюдаться уменьшение  $\Delta E_a$  при малых  $\epsilon$  и рост при больших.

Если при образовании переходного состояния не происходит существенного разрыва скелетных связей, т.е.  $D^* \approx D_0$ , тогда выражения (4) и (5) совпадают с точностью до свободного члена, а зависимость  $E_a$  от силы или деформации становится линейной. Чувствительность к силе не зависит от пути реакции ( $L = \text{const}$  или  $f = \text{const}$ ). Именно этот вариант рассматривали ранее [6].

Если  $D^* \neq D_0$ , то в области малых деформаций зависимости (4) и (5) также линейны, но чувствительность к силе меняется при изменении от пути реакции. Сама область малых деформаций ограничивается величиной  $\epsilon_k$ , которая, как следует из обеих формул, определяется соотношением

$$\epsilon_k \ll 2D^*(L^* - L_0)/(L_0(D_0 - D^*)) \quad (6)$$

Для рассматриваемой реакции распада цепи ПЭ эта величина достаточно высока и составляет 5.4%, так как весьма велико значение параметра  $(L^* - L_0) = 0.6 \text{ \AA}$ . Параметры исходного и переходного состояний для этой реакции приведены в табл. 2.

Если при образовании переходного состояния не происходит заметного изменения длины реак-

**Таблица 2.** Значения равновесной длины  $L$ , координаты реакции  $R$  и жесткости  $D$  для исходного и переходного состояний реакции распада цепи ПЭ

Модельная молекула	$L_0$ , Å	$D_0$ , кДж/моль Å <sup>2</sup>	$L^*$ , Å	$D^*$ , кДж/моль Å <sup>2</sup>	$R^*$ , Å
	исходное состояние		переходное состояние		
Октан	9.09	175.7	9.63	57.82	2.60
Декан	11.67	137.7	12.26	47.51	2.50

ционного центра, т.е.  $(L^* - L_0) \approx 0$ , то линейного участка не будет совсем ( $\varepsilon_k = 0$ ), и зависимость энергии активации от деформации или силы будет параболической. Если при этом  $D^* \approx D_0$ , то реакционная способность таких систем от деформации не зависит.

Рассмотренный выше пример реакции распада цепи ПЭ хорошо иллюстрирует эти выводы. При малых деформациях зависимость  $\Delta E_a(\varepsilon)$  практически линейна (рис. 1), но затем проявляется и квадратичный член. Таким образом, линейная зависимость локальной константы скорости от нагрузки проявляется лишь в отдельных случаях. Возможны реакции, для которых при увеличении деформации происходит переход от линейной зависимости к квадратичной, а в некоторых случаях она квадратичная с самого начала. Но во всех экспериментах, посвященных изучению этого явления, наблюдается зависимость типа (1), т.е. линейная зависимость  $\Delta E_a(\varepsilon)$ . Отсутствие квадратичной зависимости в экспериментах может быть вызвано несколькими причинами.

Прежде всего оценим, какие реальные деформации может испытывать макромолекула в нагруженном полимере. Модуль упругости цепи в ПЭ составляет  $\sim 250$  ГПа, что соответствует коэффициенту жесткости, отнесенному к единичной длине:  $2DL_0 = 2.74 \times 10^{16}$  Н/моль. Наши квантовые расчеты дают близкие величины:  $(2.8-3.2) \times 10^{16}$  Н/моль в зависимости от длины модельной молекулы. Сечение ПЭ-цепи  $S = 1.8 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup> [10]. Сильно ориентированный ПЭВП может выдерживать нагрузку до 1000 МПа. Если при этом нагрузка распределится по всем цепям равномерно, то их деформация составит 0.36%. При десятикратной перегрузке (т.е. для ситуации, когда лишь 10% цепей несут всю внешнюю нагрузку) деформация несущих цепей возрастает до 3.6%. Эту величину следует считать оценкой сверху, так как при ее получении сознательно были выбраны предельные для обычных (не сверхвысокопрочных) полимеров значения. На самом деле реальные нагрузки значительно (на 1–2 порядка) ниже. Таким образом, деформация макрочепей редко превышает 1%, т.е. в большинстве

случаев реакции протекают при  $\varepsilon \ll \varepsilon_k$  и потому находятся в области линейной зависимости  $\Delta E_a(\varepsilon)$ .

В общем случае макроскопическая константа скорости является сверткой локальной константы  $k(f)$ , где  $f$  – локальная сила, с функцией распределения внешнего напряжения  $\sigma$  по полимерным по цепям  $F(\sigma, f)$

$$k(\sigma) = \int_0^\infty F(\sigma, f) k(f) df \quad (7)$$

Вид функции распределения  $F(\sigma, f)$  неизвестен, но существует ряд подходов для ее оценки. Предполагается, что большая часть цепей нагрузки не несет, но существует около 10% связей, среди которых и распределяется вся внешняя нагрузка. Это означает, что  $F(\sigma, f)$  должна иметь вид круто спадающей функции  $f$  с протяженным “крылом” в области высоких напряжений. Вклад в интегральную константу скорости от каждой группы по-разному нагруженных цепей зависит от чувствительности локальной константы данной реакции к нагрузке. Так, для реакций, локальная константа скорости которых сильно зависит от деформации цепей, максимальен вклад наиболее напряженных связей, а для слабо чувствительных к деформации значительный вклад в интегральную константу скорости может вносить реакция ненагруженных цепей. Таким образом, для каждой конкретной реакции основной вклад в интегральную константу скорости вносят свои группы нагруженных цепей, т.е. – разные участки функции распределения. Это означает, что для различных реакций локальная константа скорости фактически интегрируется в формуле (7) по разным функциям распределения, что может приводить к оди-наковому интегральному виду зависимости  $k(\sigma)$  даже при отличии зависимости локальных констант скорости от силы. К тому же для реакций, сопровождаемых разрывом макромолекул, нагрузка по ходу процесса перераспределяется между уцелевшими цепями, соответственно изменяется вид функции  $F(\sigma, f)$ . Это еще более усложняет картину. Очевидно лишь, что зависимость  $k(f) \sim \exp(-f^2)$  при определенном виде функции  $F(\sigma, f)$  действитель-

но может также давать для интегральной константы скорости уравнение вида (1).

Наконец, третьей причиной наблюдаемой в эксперименте линейной связи  $\lg(k)$  и  $\sigma$  может быть то, что экспериментаторы принимали отклонения от линейности за изломы этой зависимости, связанные с изменением химического механизма процесса. Действительно, при достаточно узком интервале экспериментальных значений  $\sigma$  отличить два линейных участка от параболы практически невозможно.

Таким образом, анализ показал, что существуют реакции, для которых энергия активации локальной константы скорости нелинейно зависит от силы (например, рассмотренная в работе реакция мономолекулярного распада цепи ПЭ). Показано, что для таких реакций часто (но не всегда) существует область малых деформаций, где отклонением от линейности можно пренебречь. Согласно выражению (6), эта область не существует (т.е.  $\varepsilon_k = 0$ ) для тех реакций, у которых  $(L^* - L_0) = 0$ . В данном случае линейного участка не будет совсем, и для таких реакций зависимость энергии активации от силы квадратична начиная с самых малых деформаций<sup>1</sup>. Поиск и изучение подобных процессов является темой дальнейших исследований. Их вы-

явление расчетным путем и анализ экспериментальных данных, как мы ожидаем, позволит сделать ряд выводов о виде функции  $F(\sigma, f)$ , поскольку эта функция должна отвечать такому, на первый взгляд, противоречивому требованию: ее свертка с  $\exp(f)$  для одной реакции и с  $\exp(f^2)$  для другой должна в обоих случаях давать  $\exp(\sigma)$ , как это следует из известных на сегодня экспериментальных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jones S.H., Whittle E.* // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. V. 2. № 6. P. 479.
2. *Popov A.A., Zaikov G.E.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. 1987/1988. V. 27. № 3/4. P. 343, 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. 1966. № 15. P. 75.

## Effect of Deformation on the Reactivity of Macromolecules: A Model Calculation

B. E. Krisyuk

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

**Abstract**—The effect of the deformation  $\varepsilon$  of a polyethylene molecule on the activation energy  $E_a$  of the reaction of its unimolecular breaking was calculated using the MNDO method. The polyethylene chain is simulated by octane and decane molecules. The  $E_a(\varepsilon)$  dependence is shown to be linear only in the region of small ( $\varepsilon \ll 3\%$ ) deformations, in contrast to the previously studied reactions; on the whole, it is described by a quadratic dependence. The proposed approach makes it possible to analytically describe the calculated results, including the case of a reaction proceeding under the influence of a constant force acting on a molecule. The possible reasons for discrepancy between the dependences of the local and integral rate constants on the load are considered.