

УДК 541.64:539.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МОЛЕКУЛ-АНАЛОГОВ ЗВЕНЬЕВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ЗА КОНЦЕВЫЕ АТОМЫ

© 2008 г. М. Е. Соловьев, И. В. Шумилов, В. С. Шарунов

Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 27.02.2007 г.

Принята в печать 20.07.2007 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ с оптимизацией геометрии проведено сравнительное исследование изменения электронной структуры при растяжении за концевые атомы молекул *цис*- и *транс*-гекса-3-ена, 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола, моделирующих звенья бутадиен-стирольного сополимера. Установлено, что разрушение молекул, моделирующих звенья бутадиена-1,2 и стирола в сополимере в отличие от молекул, моделирующих звенья бутадиена-1,4, протекает в два этапа. На первом при достижении максимума на деформационных кривых молекулы с боковыми винильными и фенильными группами не разрушаются, а претерпевают внутримолекулярный структурный переход, сопровождающийся изомеризацией с перемещением двойных связей. На втором этапе происходит разрушение молекулы.

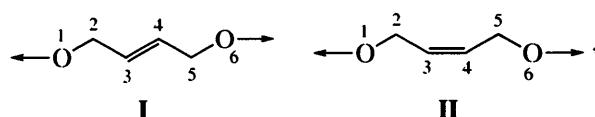
Расчет теоретической прочности полимеров по суммарной прочности химических связей – обычный способ оценки потенциальных возможностей технических полимерных материалов. Хотя техническая прочность обычно на два-три порядка меньше теоретической, прочность полимерных монокристаллов и сверхориентированных волокон приближается к теоретической [1]. Традиционным способом оценки теоретической прочности полимеров является вычисление предельной силы, при которой происходит разрушение звена цепи по величине энергии химической связи [2, 3]. Последняя определяется обычно из термодинамических данных или путем квантово-химического расчета [4]. Квантово-химический расчет разрушения молекул-аналогов звеньев полимерных цепей позволяет в отличие от традиционной оценки теоретической прочности полимера по величине энергии связей провести детальный анализ механизма разрушения цепи. Так, в работах [5, 6] полуэмпирическими методами MNDO и AM1 был изучен распад скелетной цепи и серединных радикалов ПЭ на примере его низкомолекулярных аналогов. В работе [7] методом РМЗ была получена деформационная кривая звена ПБ в предразрывном состоянии.

В работе [8] тем же методом исследовано разрушение звена полизопрена и с помощью молекулярно-динамического моделирования сделана попытка оценить локальную температуру концевых звеньев разорвавшейся молекулы.

Хотя для эластомеров расчет теоретической прочности является не столь важным, как для твердых полимеров, поскольку в условиях эксплуатации в них не достигается высокая степень ориентации и кристаллизации, знание механизма разрушения звена и оценка предельной силы, которую выдерживает отдельная цепь до разрушения, представляет интерес для построения молекулярной теории прочности эластомеров, а также с точки зрения влияния молекулярной структуры цепи на механизм разрушения.

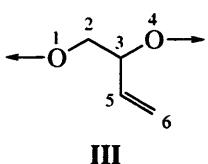
В настоящей работе проведен сравнительный анализ механизма разрушения молекул углеводородов, представляющих собой аналоги звеньев полимерной цепи бутадиен-стирольного сополимера:

транс- (I) и *цис*-гекса-3-ена (II)

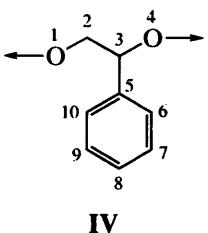


E-mail: me_s@mail.ru (Соловьев Михаил Евгеньевич).

3-метилпентена-1



и втор-бутил-бензола



(атомы водорода в структурах не показаны; стрелками указано направление сил, приложенных к концевым атомам). Внутренние атомы данных соединений моделируют звенья бутадиена-1,4 в *транс*- и *цик*-конфигурации (I и II соответственно), бутадиена-1,2 (III) и стирола (IV). Концевые метильные группы, к которым прикладывалась растягивающая нагрузка, моделировали действие соседних звеньев цепи. Цель расчета состояла в том, чтобы оценить роль в механизме разрушения боковых винильных и фенильных групп, присутствующих в сополимере, получаемом радикальной полимеризацией.

Нагружение молекул производили путем приложения к концевым атомам растягивающего гармонического потенциала

$$U = k(l - l_0)^2, \quad (1)$$

где l – расстояние между концевыми углеродными атомами, k и l_0 – параметры потенциала.

Энергию молекулы в потенциальном поле потенциала (1) рассчитывали полуэмпирическим неограниченным методом Хартри–Фока в параметризации PM3 [9]. В процессе вычислений осуществляли оптимизацию геометрии молекулярной модели при различных значениях параметров k и l_0 и определяли величину силы, действующей на концевые атомы молекулы. Для оптимизированной модели вычисляли составляющие полной энергии молекулы и параметры ее электронной структуры (распределение электронной и спиновой плотности, электростатического потенциала, заряды на атомах, форма молекулярных орбит-

лей). Помимо расчета электронной структуры молекул в минимуме потенциальной энергии для каждого значения параметров растягивающего потенциала производили молекулярно-динамическое моделирование, в процессе которого осуществляли интегрирование уравнений движения атомов системы [10] с шагом 0.001 пс. При этом силы, действующие на атомы, на каждом шаге интегрирования вычисляли как антиградиент потенциальной энергии системы, рассчитанной квантово-химическим методом PM3. Иными словами, динамику системы исследовали в квантово-классическом приближении: решали уравнения движения Ньютона с расчетом сил, действующих на атомы из решения квантовой задачи для электронов. В процессе интегрирования уравнений движения выполняли периодическую перенормировку скоростей атомов так, чтобы в нормальных условиях в отсутствие внешней силы температура системы, вычисляемая по формуле

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad (2)$$

($\langle E_k \rangle$ – средняя кинетическая энергия системы, N – количество атомов, k – постоянная Больцмана) составляла 300 К.

В момент разрушения связи происходит резкий скачок кинетической энергии. Это эквивалентно увеличению локальной температуры концевых групп атомов разорвавшейся цепи. Для оценки изменения этой локальной температуры использовали метод перенормировки скоростей атомов, который применяется в молекулярно-динамическом моделировании атомно-молекулярных ансамблей, находящихся в равновесии с тепловым резервуаром – термостатом Берендсена [11]. Перенормировку скоростей атомов, обеспечивающую поддержание заданного среднего значения температуры T_0 в процессе интегрирования, производили в соответствии с уравнением

$$\mathbf{v}'_i = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T_i} - 1 \right) \right]^{1/2} \mathbf{v}_i, \quad (3)$$

где Δt – шаг интегрирования уравнений движения, \mathbf{v}_i – вектор скорости атома на i -м шаге интегрирования, T_i – температура системы на i -м шаге интегрирования, вычисленная по уравнению (2), τ – параметр, характеризующий время релаксации системы с тепловым резервуаром (термостатом).

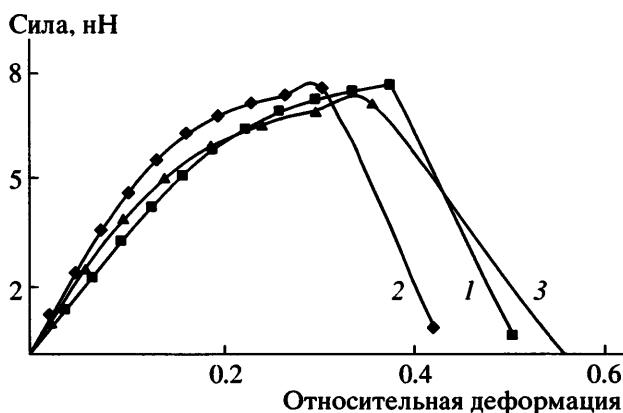


Рис. 1. Деформационные кривые молекул, соответствующих растяжению бутадиеновых звеньев сополимера: 1 – цис-гекса-3-ен; 2 – транс-гекса-3-ен, 3 – 3-метил-пентен-1.

Если параметр релаксации τ установить равным Δt , то перенормировка будет осуществляться на каждом шаге, и система будет находиться в условиях постоянства кинетической энергии. Если τ выбрать значительно больше полного времени интегрирования (молекулярно-динамической траектории), то в процессе моделирования практически будет сохраняться полная энергия системы, и кинетическая энергия (а вместе с ней и температура) будет колебаться вместе с изменением потенциальной энергии. В нашем случае параметр релаксации подбирали таким образом, чтобы в процессе интегрирования система успевала достичь состояния, отвечающего термодинамическому равновесию до начала разрушения. Это время тепловой релаксации системы к заданной температуре в нормальных условиях составляло около 0.1 пс. После того, как происходило разрушение и наблюдался скачок температуры, она начинала постепенно снижаться, релаксируя к заданному значению T_0 в соответствии с дифференциальным уравнением

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (4)$$

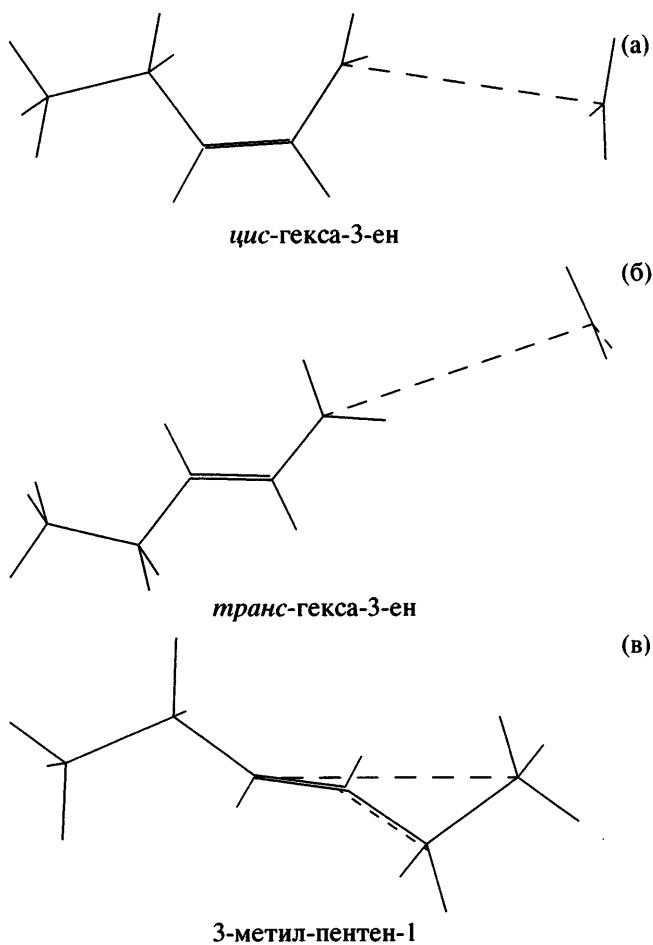
Это соотносится с процессом охлаждения разрушенного звена путем передачи тепловой энергии “соседним” звеньям.

На рис. 1 показаны равновесные деформационные кривые молекул, отвечающих бутадиеновым звеньям сополимера. Как следует из приведенных данных, молекулы, соответствующие зве-

ням бутадиена в конфигурации 1,4, характеризуются наиболее высоким уровнем максимального усилия, т. е. обладают наибольшей прочностью. Следует отметить, что при растяжении молекул гекса-3-ена в силу симметрии молекулы относительно двойной связи возможен канал реакции, при котором одновременно разрушаются две углерод-углеродных связи [7] – связь C1-C2 и связь C5-C6. В данном случае максимальное значение силы, при котором происходит разрыв, приблизительно в 1.5 раза выше значения, показанного на рис. 1, соответствующего разрушению одной из связей. При одновременном разрушении двух связей образуется центральный бирадикал $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ и два метильных радикала от концевых атомов. В момент разрушения конфигурация молекулы такова, что все четыре радикала оказываются сопряженными друг с другом с участием p -электрона двойной связи. Тем не менее этот канал реакции разрушения на практике должен быть маловероятным по причине тепловых флюктуаций длины связей. Реально наблюдаемым должен быть канал реакции разрушения по одной из концевых углерод-углеродных связей, который имеет место, если в процессе растяжения слегка нарушить симметрию системы, незначительно изменив длину одной из связей.

Наиболее высокой начальной жесткостью обладает молекула транс-гекса-3-ена, у молекулы цис-гекса-3-ена наименьшая начальная жесткость, а жесткость 3-метил-пентена-1, соответствующего звеньям бутадиена-1,2, имеет промежуточное значение. Однако для более жестких молекул перестройка электронной структуры начинается при меньших деформациях, и в процессе растяжения их жесткость начинает быстро снижаться, становясь меньше жесткости цис-гекса-3-ена. Иными словами, для жестких молекул нелинейность деформационных кривых при больших растяжениях выражена сильнее. После достижения максимума на деформационных кривых происходит резкая перестройка электронной структуры молекул. Для молекул цис- и транс-гекса-3-ена эта перестройка завершается разрывом углерод-углеродной связи C5-C6 с образованием метильного радикала $\text{CH}_3\cdot$ и радикала $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$. Ниже приведе-

ны конформации молекул после достижения максимума на деформационной кривой.



(штриховыми линиями показаны разорвавшиеся связи)

Схема 1

Хорошо видно, что разрушение молекул *цис*- и *транс*-гекса-3-ена происходит по радикальному механизму: атомы углерода разорванной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, причем для *транс*-гекса-3-ена имеет место также сопряжение образовавшегося концевого радикала с π-электроном двойной связи; на это указывает тот факт, что четыре атома водорода у атомов углерода C3, C4, C5 лежат в одной плоскости. Совершенно иная картина наблюдается в случае молекулы 3-метилпентена-1. Анализ электронной структуры и длины связей в ней показывает, что в конформации после максимума на деформационной кривой разрыв углерод-углеродной связи C3-C4 сопровождается одновременным образованием связи C4-C6. При этом двойная связь пе-

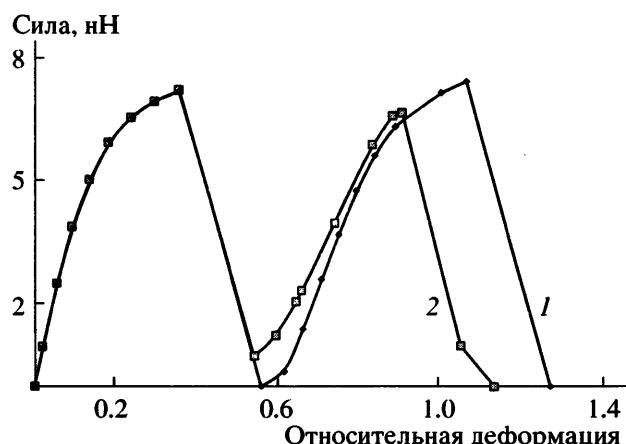
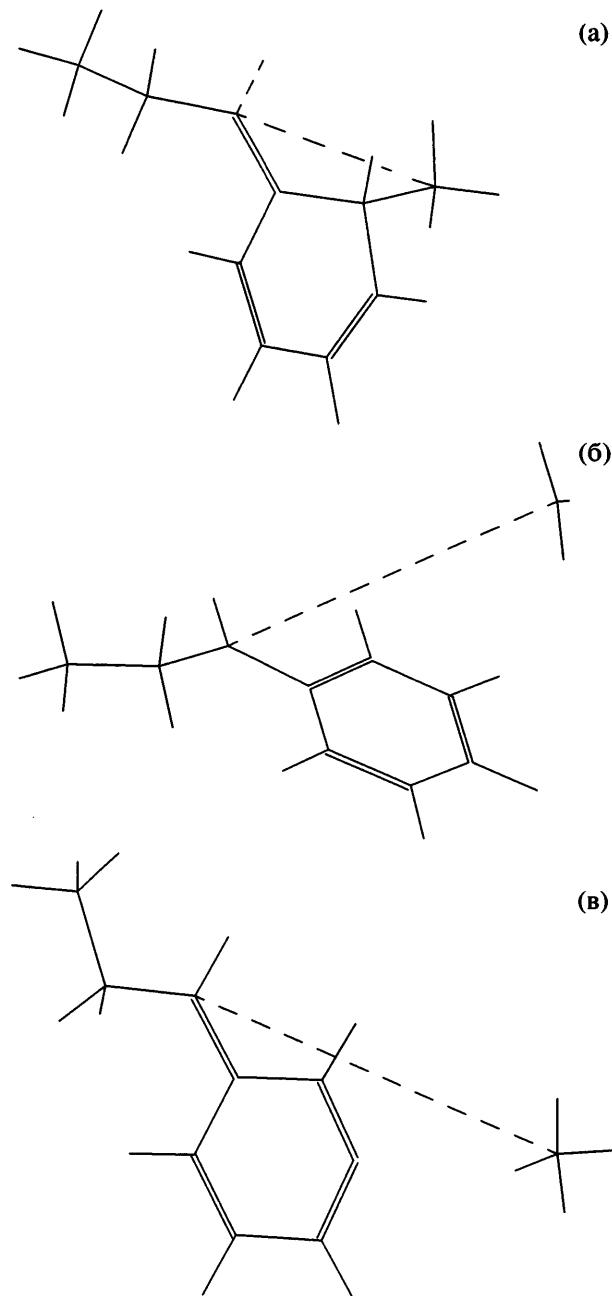


Рис. 2. Деформационные кривые молекул, разрушающихся через стадию изомеризации: 1 – 3-метилпентен-1, 2 – втор-бутилбензол.

ремещается из положения C5=C6 в положение C3=C5. В результате после перестройки электронной структуры из молекулы 3-метилпентена-1 мы имеем не два радикала, а фактически не-деформированную молекулу *транс*-гекса-3-ена в устойчивой электронной конфигурации. Вместо разрушения наблюдается механически индуцированная изомеризация. Если продолжить деформирование, увеличивая параметр l_0 в уравнении (1), то происходит растяжение и последующее разрушение образованной в результате изомеризации на первом этапе молекулы *транс*-гекса-3-ена.

На рис. 2 приведена полная деформационная кривая до разрушения 3-метилпентена-1 (включающая два максимума – изомеризацию и разрушение), а также деформационная кривая втор-бутилбензола. Видно, что для втор-бутилбензола наблюдается аналогичная картина разрушения, протекающего в два этапа. На первом этапе деформационные кривые втор-бутилбензола и 3-метилпентена-1 практически совпадают: и в том и в другом случае деформируется углеводородный скелет из четырех атомов углерода. При этом строение заместителя у атома C3 (винильная или фенильная группа) практически не влияет на характер деформационной кривой основной цепи. После достижения максимума ход кривых начинает различаться. В случае втор-бутилбензола в процессе изомеризации связь C3-C4, как и у 3-метилпентена-1, разрушается, но при этом образуется связь между атомами углерода C4-C6, а между атомами C3 и C5 образуется двойная связь.

В результате возникает новое соединение: молекула 5-метил-6-пропилиден-циклогекса-1,3-диена в устойчивой электронной конфигурации, структура которой показана ниже.



(а – после первого максимума на деформационной кривой, б – после второго максимума на деформационной кривой, в – после стабилизации путем диспропорционирования радикалов.)

Схема 2

В новой структуре кольцо теряет сопряжение, что хорошо определяется по изменению длины

связей, распределению зарядов на атомах, а также искажению плоской формы кольца. При последующем растяжении молекулы, в точке второго максимума на деформационной кривой, наиболее деформированной оказывается вновь образовавшаяся углеродная связь С4–С6 (нумерация атомов углерода сохранена исходная), которая в последующем и разрушается, но ее разрушение происходит не тривиально. Анализ распределения электронной плотности показывает, что в растянутом состоянии данная связь оказывается не менее поляризованной (как обычно при радиальном распаде), а наоборот – более поляризованной, чем в исходном состоянии. При этом электронная плотность на атоме С6 увеличивается, а на атоме С3 уменьшается. После разрыва связи с образованием метильного радикала электронная структура молекулы полностью изменяется (схема 2б). Сопряжение кольца восстанавливается, оно снова становится плоским с углерод-углеродными связями приблизительно равной длины, а неспаренный электрон перемещается к атому углерода С3, который имеет sp^2 -гибридизацию. Радикал оказывается сопряженным с p -электронами кольца так, что и кольцо и атом С3 располагаются в одной плоскости. Таким образом, окончательный разрыв молекулы втор-бутилбензола заканчивается по той же связи, с которой он и начинался – связи С3–С4, но сам процесс разрушения, проходящий через стадию изомеризации, оказывается более сложным.

Расчет показывает, что при дальнейшем увеличении расстояния между атомами углерода С1 и С4 (после второго максимума на деформационной кривой) система с уменьшением энергии может переходить из состояния, показанного на схеме 2б, в состояние, показанное на схеме 2в. При этом метильный радикал отрывает водород у атома углерода С6, трансформируясь в метан. Кольцо сохраняет плоскую форму, но длина связей между атомами С6 и С7, а также С7 и С8 несколько меньше, чем между остальными атомами кольца. Поэтому данные связи на схеме 2в показаны как двойные. В целом сопряжение в кольце и атомов кольца с атомом С3 сохраняется так, что длина связи С3–С5 (показана так же, как двойная)

составляет 1.41×10^{-10} м. Такая стабилизация по существу представляет собой диспропорционирование радикалов, образовавшихся при разрыве связи C3–C4, протекающее с участием атомов бензольного кольца.

Проведенный анализ позволяет предположить, что при деформации сополимера смешанной микроструктуры, содержащего, кроме звеньев бутадиена-1,4 также звенья бутадиена-1,2 и стирола, звенья разной микроструктуры будут разрушаться с разной вероятностью. Хотя звенья бутадиена-1,4 и характеризуются несколько более высокой прочностью, их разрушение, тем не менее, может оказаться более вероятным, поскольку разрушение звеньев бутадиена-1,2 и стирола может происходить через стадию изомеризации, и тогда весь процесс потребует существенно большей затраты энергии. Вместе с тем сама по себе механически инициированная изомеризация на практике должна протекать как динамический процесс: после перестройки электронной структуры наблюдается резкое уменьшение накапленной упругой энергии, что должно трансформироваться в соответствующее увеличение кинетической энергии атомов, приводящее к росту локальной температуры звеньев. Чтобы оценить это, было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса разрушения и механически инициированной изомеризации молекул исследованных соединений.

В качестве стартовой конфигурации системы использовали равновесную конформацию молекулы, деформированной на 25% силой, приложенной к концевым атомам. Предварительные расчеты показали, что при такой деформации система сохраняет устойчивость при молекулярно-динамическом моделировании при 300 К в течение длительного времени. Далее параметры растягивающего потенциала увеличивались так, чтобы равновесная конформация молекулы соответствовала деформации 35%. Эта деформация, как видно из рис. 1, отвечает первому максимуму на деформационных кривых растяжения и соответствует началу разрушения молекул гекса-3-ена и изомеризации молекул 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола.

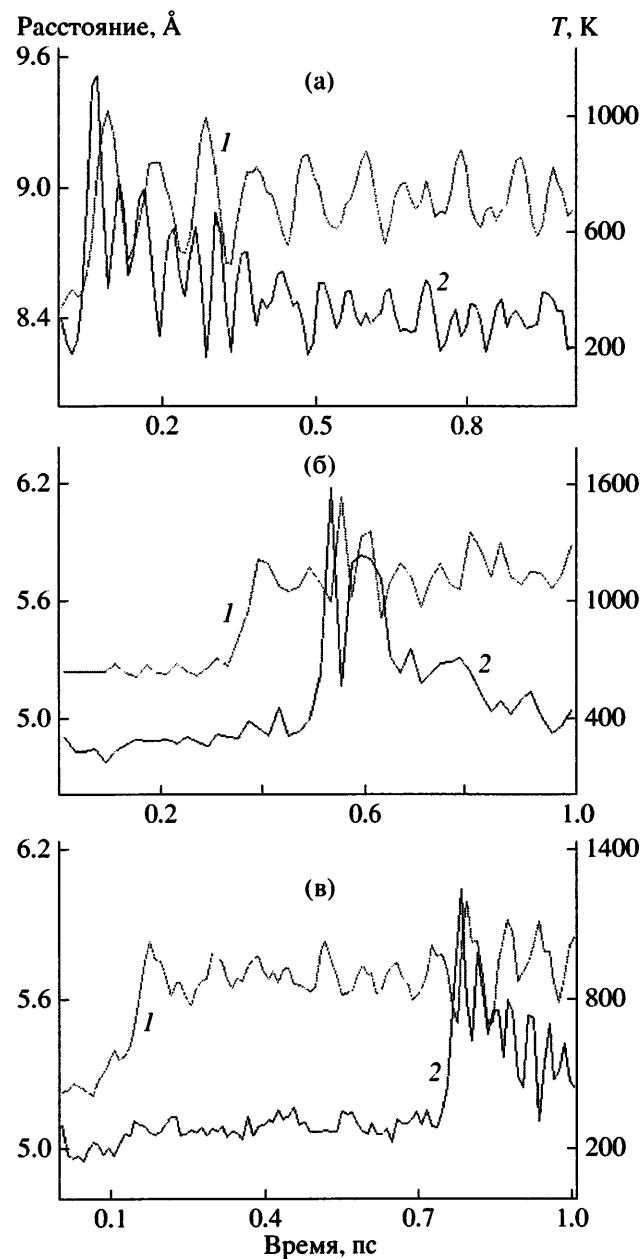


Рис. 3. Зависимости от времени расстояния между концевыми атомами (1) и температуры (2) при молекулярно-динамическом моделировании растяжения до разрушения молекулы транс-гекса-3-ена (а), 3 – метилпентена-1 (б), втор-бутилбензола (в).

На рис. 3 приведены временные зависимости расстояния между концевыми атомами и температуры молекул, рассчитанные на основании молекулярно-динамических траекторий. Вид этих зависимостей при разрушении гекса-3-ена (рис. 3а) практически аналогичен зависимостям, полученным ранее при моделировании разруше-

ния 3-метил-гекса-3-ена [6]. Характерным для них является то, что в процессе растяжения в момент разрушения происходит резкий скачок температуры системы, которая достигает максимального значения порядка 1000 К и затем, флюктуируя, постепенно снижается вследствие взаимодействия системы с термостатом. Здесь важно отметить, что резкий рост температуры начинается не просто одновременно с увеличением расстояния между атомами, а даже несколько раньше. Это происходит потому, что ускорение в первую очередь получают внутренние атомы молекулы в результате сокращения растянутых связей и высвобождения запасенной потенциальной энергии. Иная картина наблюдается при растяжении молекул 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола, которые в данных условиях подвергаются не разрушению, а изомеризации. Здесь также происходит резкий скачок температуры, причем даже несколько больший по сравнению с молекулами гекса-3-ена и 3-метил-гекса-3-ена. Однако этот скачок происходит не одновременно с увеличением расстояния между концевыми атомами, а с существенной временной задержкой по отношению к нему: около 0.15 пс для 3-метилпентена-1 и еще большей, около 0.6 пс, для втор-бутилбензола. Эта временная задержка объясняется тем, что в случае изомеризации (в отличие от разрушения) путь реакции является более сложным и требует согласованного движения нескольких групп атомов, прежде чем система “упадет” в локальный минимум потенциальной энергии, в процессе которого и произойдет скачок кинетической энергии. Для втор-бутилбензола количество атомов, одновременно участвующих в перестройке, больше, и соответственно время задержки в данном случае выше.

Очевидно, что столь существенный рост температуры, возникающий по завершении стадии изомеризации, может сам по себе инициировать вторую стадию – распад молекулы на радикалы при дальнейшем растяжении молекулы. Однако то, с какой вероятностью это совершится, будет зависеть от скорости растяжения молекулы. При быстром растяжении (неравновесном) система может “проскочить” локальный минимум энер-

гии и “броса” потенциальной энергии не произойдет. В данном случае полная работа процесса разрушения молекул с боковыми винильными и фенильными группами, включающего стадию изомеризации и разрыва молекулы на радикалы, будет существенно большей по сравнению с разрывом на радикалы линейных молекул гекса-3-ена. При медленном растяжении (равновесном) стадия изомеризации неизбежно будет заканчиваться “всплеском” температуры звена, что может само по себе инициировать дальнейший радикальный распад, и общая работа разрушения будет существенно меньше.

Таким образом, то, насколько существенной на практике окажется разница между работой разрушения звеньев бутадиена-1,4, звеньев бутадиена-1,2 и стирола, будет зависеть от условий деформирования полимера – скорости растяжения и общей температуры, определяющей уровень межмолекулярного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиферри А., Уорда И. / Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. Л.: Химия, 1983.
2. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
5. Крисюк Б.Э. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 500.
6. Крисюк Б.Э. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1805.
7. Соловьев М.Е., Шумилов И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 3. С. 21.
8. Соловьев М.Е., Шумилов И.В. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1921.
9. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209, 221.
10. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gun-steren W.F., di Nola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.

**Quantum-Chemical Study of Degradation of Molecular Analogs
of Butadiene–Styrene Copolymer Fragments
during Stretching by End Atoms**

M. E. Solov'ev, I. V. Shumilov, and V. S. Sharunov

Yaroslavl State Technical University, Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia

e-mail: me_s@mail.ru

Abstract—A comparative study of changes in the electronic structure during stretching by end atoms is performed by using semiempirical quantum chemical method PM3 with geometry optimization for *cis*- and *trans*-hexa-3-ene, 3-methyl-1-pentene and *sec*-butylbenzene, which model butadiene–styrene copolymer units. In contrast to molecules modeling butadiene-1,4 units, the degradation of molecules modeling butadiene-1,2 and styrene units is found to proceed in two stages. At the first stage, when a maximum in the corresponding stress–strain curves is attained, the molecules with side vinyl and phenyl groups do not break down but experience intramolecular structural transition that is accompanied by the isomerization and displacement of double bonds. At the second stage, the molecules degrade.