ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/12

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА
ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА**

^{1,2}Крисюк Б.Э., ^{2,3}Мамин Э.А., ^{2,3}Масталыгина Е.Е., ^{2,3}Попов А.А.

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*ФГБОУ ВПО Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

³*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
yeldar443@mail.ru

Реакции, происходящие в присутствии деформированных ковалентных связей, распространены в природе и важны для решения практических задач. Это в первую очередь реакции циклических углеводородов (деформация здесь зависит от размера цикла) [Johes S.H., Whittle E, 1977 и Попов А.А., Заиков Г.Е., 1988] и напряженных полимеров [Крисюк Б.Э., Денисов Е.Т., 1988 и Крисюк Б.Э. 1992], в различных режимах эксплуатации. Изменение константы скорости при напряжении σ задается экспоненциальной зависимостью.

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{\alpha \sigma}{RT}, \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости реакции ненапряженной молекулы, α – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы реакции.

В случае циклических соединений эксперимент показал монотонное увеличение константы скорости с величиной избыточной энергии. Также деформация возникает в высокомолекулярных веществах при растяжении макромолекул в стационарном режиме или в движущемся растворе как следствие ненулевого градиента скорости, или при измельчении образцов. Деформация здесь, как правило, ускоряет разрывы цепей и реакции с ним сопряженные.

Опубликовано много экспериментальных работ, по исследованиям напряженных полимеров в присутствии напряжения, однако в литературе мало теоретических работ, касающихся этих вопросов.

В работе [Крисюк, 2004] определена зависимость энергии активации распада цепи от величины приложенной силы:

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

где L_0 – длина (т.е. расстояние между концевыми атомами углерода) исходной недеформированной молекулы; L^* – длина молекулы, соответствующая переходному состоянию; D_0 – линейная жесткость (D_0 определяется из закона Гука $E - E_0 = D(L - L_0)^2$) исходной молекулы, D^* – жесткость переходного состояния; ΔE_a – изменение энергии активации под действием силы f , приложенной к концам молекулы.

Уравнения (1) и (2) имеют общий характер и могут быть применены для реакций различных механизмов. Величина L в законе Гука $E - E_0 = D(L - L_0)^2$ в общем случае есть расстояние между атомами, к которым приложена сила. В данной работе на основе этого подхода исследован распад полиэтилена и бутадиенового каучука.

Квантовохимические методы позволяют находить переходные состояния на поверхности потенциальной энергии, и найти зависимость $E=E(L)$ и характеристики реакции L^* , L_0 , D_0 и D^* , по которым можно судить о том, как и в какой степени реакция ускоряется в присутствии деформации. В качестве модельной цепи полиэтилена и диенового каучука взяты молекулы октана и 2,6-октадиена соответственно. Длина модельных молекул из 8 атомов углерода выбрана на основе результатов из [Крисюк, 2004], где показано, что для моделирования реакции разрыва макроцепи можно использовать молекулу длиной в 6–7 звеньев. Квантовохимические расчеты выполняли методами B3LYP, LC- ω PBE, B2PLYP, MP2, CCSD(T), CASSCF(2,2) или CASSCF(6,6) с использованием базисных наборов 6-31+G*, 6-31+G** (для предварительных оценок – STO-3G).

Секция 1. Основные принципы и методология физической мезомеханики материалов с иерархической структурой

Полученные данные подтверждают представления о характере влияния деформации на энергию активации элементарного процесса. Это видно на примере данных, полученных для разрыва октана – фрагмента полиэтилена. Растяжение изначального фрагмента приближает реагент к переходному состоянию и тем самым уменьшает энергию активации (в данном случае – энергию разрыва).

Результаты, полученные для распада фрагмента бутадиенового каучука не столь однозначны. В области значений L , где имеет место скручивание фрагмента (выход углеродного остова из одной плоскости) и, следовательно, жесткость и самого фрагмента, и ПС мала, энергия разрыва пренебрежимо мало зависит от деформации. В случае деформации плоской молекулы при увеличении длины остова (на величину более $\sim 8.2 \text{ \AA}$ в зависимости от метода), значение L^* меньше L_0 , что может указывать на то, что термический распад при малом удлинении замедляется. Этот результат нуждается в дальнейшей проверке и интерпретации.