

УДК 532.517.4

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

А.Б.Ступин

Высокомолекулярным полимерам присуща способность молекул к разрыву под влиянием сравнительно небольших механических сил [1]. Это явление называют механической деструкцией полимерных молекул. Основным следствием процесса механической деструкции макромолекулярных соединений является уменьшение их молекулярной массы до определенного предела (предела деструкции), характерного для каждого исследуемого полимера. Явление деструкции полимерных молекул наблюдается в сдвиговых турбулентных течениях полимерных растворов, что, в конечном итоге, сказывается на изменении основных гидродинамических характеристик эффекта снижения турбулентного трения добавками полимеров (эффект Томса) [2].

В настоящей работе построена кинетическая теория деструкции полимерных молекул в турбулентном потоке.

Механизм разрыва полимерных цепей. Экспериментальные исследования деструкции полимерных молекул показывают, что связи, расположенные в центре макромолекулярной цепи или вблизи него, более восприимчивы к механическому разрыву [1]. В работе [3] отмечается, что в вязком (ламинарном) течении полимерного раствора макромолекулы испытывают более или менее значительную ориентацию и растяжение в направлении течения. При этом разрывное усилие, вызванное растяжением макромолекулы, достигает наибольшего значения (пропорционального квадрату общего числа мономерных звеньев) в центральных звеньях молекулярной цепочки, где последняя и испытывает разрыв.

Покажем, что в турбулентном потоке изолированная макромолекула подвергается разрыву также в центральных звеньях, т.е. при деструкции происходит разрыв полимерной молекулы по ее центральным связям.

В статистических моделях, с помощью которых описывают физические процессы в развитом турбулентном движении, предполагается, что такое течение порождается беспорядочно изменяющейся совокупностью вихрей, размеры которых изменяются в широких пределах. Столь широкий диапазон изменения размеров вихрей обусловлен механизмом растяжения вихревых трубок [4]. В соответствии с этим можно принять следующую физическую модель турбулентности: имеется беспорядочное множество вихревых трубок, которые растягиваются как в определенном направлении под действием деформаций, создаваемых основным течением, так и в случайных направлениях при своем взаимодействии. Этот процесс имеет каскадный характер: размеры вихрей последовательно уменьшаются, а энергия основного потока переносится в движения меньших масштабов.

Пусть вихревая трубка, сориентированная своей осью в направлении деформации растяжения, захватила макромолекулу полимера (при этом центры их масс совмещены в одной точке). При растяжении этой трубки на отдельные звенья макромолекулы будут действовать вязкие напряжения, под действием которых полимерная цепь будет растягиваться в разные стороны относительно центра масс.

Рассмотрим макромолекулу в форме свободно-сочлененной цепи из N прямолинейных сегментов длины a каждый [5]. Каждый из таких прямолинейных сегментов

заменяет определенное число звеньев реальной цепи, но может ориентироваться уже совершенно независимо от соседних с ним сегментов. Пусть на первый (крайний) сегмент со стороны течения за счет вязкого трения действует некоторая сила F в направлении растяжения. Под действием этой силы сегмент длиной a сместится на расстояние \bar{a}_x . При этом среднее смещение можно представить в виде [5,6]

$$\bar{a}_x = a[\text{cth}(aF/kT) - kT/aF] = aL(aF/kT) \quad (1)$$

Здесь T – температура; k – постоянная Больцмана; $L = \text{cth}(aF/kT) - kT/aF$ – функция Ланжевена.

Выражение (1) можно записать в другой форме [5]

$$F = \frac{kT}{a} L^* \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right) = \frac{kT}{a} \left[3 \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right) + \frac{9}{5} \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right)^7 + \dots \right], \quad (2)$$

где L^* – функция, обратная ланжевенной.

В первом приближении можно принять, что скорость деформации растяжения постоянна вдоль всей полимерной цепи. Тогда на каждый из сегментов со стороны течения за счет вязкого трения будет действовать одинаковая сила (данное предположение, очевидно, будет верным при достаточно большом растяжении макромолекулы). В свою очередь, на связи полимерной цепи, расположенные вправо от центра масс, будут действовать разные силы. Так, если на первую связь действует сила $F_1 = F$, то на вторую – $F_2 = 2F$, а на i -ую связь – $F_i = iF$. Аналогичные силы, но в противоположном направлении, будут действовать на связи, расположенные влево от центра масс. Тогда разрывное усилие, действующее на центральную связь полимерной цепи (которая расположена в центре масс), можно определить следующим образом

$$F_u = \frac{NkT}{a} L^* \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right) = \frac{N^2 kT}{l} L^* \left(\frac{\bar{a}_x}{a} \right) \quad (3)$$

Здесь $l = aN$ – контурная длина полимерной цепи.

Из (3) видно, что разрывное усилие достигает максимального значения в центральных связях полимерной молекулы. Очевидно, что по этим связям макромолекула и будет испытывать разрыв. При $\bar{a}_x = \text{const}$ (что имеет место при постоянной скорости деформации) и $T = \text{const}$ разрывное усилие $F_u \approx N^2$. Отсюда следует, что при фиксированных гидродинамических условиях в изотермическом турбулентном потоке полимерные молекулы большей молекулярной массы M будут испытывать более интенсивную деструкцию, поскольку $M \approx N$. Полученный результат коррелирует с опытными данными по деструкции полимерных молекул различной молекулярной массы [2].

Аналогия процессов деструкции макромолекул и распада радиоактивных ядер. Как показано выше, разрывное усилие достигает наибольшего значения в центральных связях молекулярной цепочки, где последняя и испытывает разрыв, т.е. с наибольшей вероятностью происходит разрыв полимерной цепи на две равные части.

Таким образом, если в некоторый начальный момент времени в потоке имеются исходные (материнские) молекулы монодисперсного полимера длиной l_1 и молеку-

лярной массы M_1 , то после разрыва длины и молекулярные массы полимерных цепочек будут в два раза меньше $l_2 = l_1/2$ и $M_2 = M_1/2$. При последующих разрывах получим молекулы, длины и молекулярные массы которых равны: $l_3 = l_1/2^2$, ..., $l_n = l_1/2^{n-1}$; $M_3 = M_1/2^2$, ..., $M_n = M_1/2^{n-1}$. Отсюда следует, что в процессе деструкции полимерных молекул в турбулентном потоке осуществляется цепь превращений молекул с различными длинами и молекулярными массами, которые связаны с аналогичными характеристиками исходных (материнских) молекул посредством следующих соотношений

$$l_n = l_1/2^{n-1}, \quad M_n = M_1/2^{n-1}. \quad (4)$$

Следовательно, цепь превращений макромолекул в турбулентном потоке можно представить в следующем виде:

$$Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow Z_3 \rightarrow \dots \rightarrow Z_n = Z^* \quad (5)$$

Очевидно, что указанная цепь оборвется при достижении молекулами Z^* некоторой минимальной молекулярной массы M_{\min} , для которой энергия разрывного усилия, действующего в центральных связях макромолекулы, сравняется с энергией химической связи в полимерной цепи.

Проведенный анализ показывает, что разрыв полимерных молекул в турбулентном потоке под действием сил растяжения происходит аналогично распаду радиоактивных ядер [7]. В теории радиоактивного распада ядер для характеристики цепи радиоактивных превращений вводятся физические величины λ_i , которые называются постоянными распада и характеризуют вероятность распада одного ядра i -го сорта в единицу времени. Если известно значение постоянной радиоактивного распада λ , то можно вычислить среднее время жизни радиоактивного ядра $\tau = 1/\lambda$. Физически величина τ определяет промежуток времени, в течение которого первоначальное число ядер уменьшается в e раз. Постоянные распада радиоактивных ядер не зависят от внешних условий, очень слабая зависимость от них имеет место только для одного вида β -радиоактивности – электронного захвата [7]. На основе проведенной аналогии введем величины λ_i для полимерных молекул, которые в турбулентном потоке претерпевают цепь превращений. Очевидно, в отличие от радиоактивных ядер величины λ_i для макромолекул будут зависеть от гидродинамических и термодинамических параметров потока. В связи с этим величины λ_i назовем коэффициентами разрыва полимерных цепей.

Другой важной характеристикой радиоактивного распада является скорость распада ядер, которая определяется числом актов распада ядер в единицу времени. Эта величина $A(t) = \lambda N(t)$, где λ – постоянная распада, $N = N(t)$ – число нераспавшихся ядер в момент времени t . Иначе величину A называют активностью радиоактивного вещества. Аналогичную величину A введем для процесса деструкции полимерных молекул в турбулентном потоке и назовем ее скоростью разрыва полимерных молекул (или деструкционной активностью полимера).

Кинетические уравнения. Пусть в момент времени t числа молекул ряда (5) будут соответственно N_1, N_2, \dots, N_n , а их коэффициенты разрыва $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$. Число исходных молекул первого сорта Z_1 (материнские молекулы) с молекулярной массой

M_1 в момент времени $t = 0$ равно $N_1(0)$. Превращение молекул Z_1 в Z_2 (по аналогии с превращением радиоактивных ядер) описывается уравнением

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1, \quad (6)$$

интегралом которого является выражение

$$N_1(t) = N_1(0) \exp(-\lambda_1 t). \quad (7)$$

Напишем уравнения для молекул 2-го сорта Z_2 (дочерние молекулы). За единицу времени разрывается $\lambda_2 N_2$ молекул сорта Z_2 . Кроме того, за это же время происходит $\lambda_1 N_1$ разрывов молекул первого сорта Z_1 . Поскольку при каждом разрыве молекулы сорта Z_1 образуются две молекулы сорта Z_2 , то за единицу времени образуется $2\lambda_1 N_1$ молекул сорта Z_2 . Поэтому

$$\frac{dN_2}{dt} = 2\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2. \quad (8)$$

При рассмотрении n звеньев из выписанного ряда превращений (5) получим систему n уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= 2\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \\ \frac{dN_{n-1}}{dt} &= 2\lambda_{n-2} N_{n-2} - \lambda_{n-1} N_{n-1}, \\ \frac{dN_n}{dt} &= 2\lambda_{n-1} N_{n-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Решение системы уравнений (9) имеет следующий вид

$$\begin{aligned} N_1(t) &= N_1(0) \exp(-\lambda_1 t), \\ N_2(t) &= 2N_1(0)\lambda_1 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \right], \\ N_n(t) &= 2^{n-1} N_1(0) \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)} + \dots + \frac{\exp(-\lambda_n t)}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Общее число молекул всех сортов в момент времени t будет равно

$$N_\Sigma(t) = \sum_{i=1}^n N_i(t), \quad (11)$$

а число актов разрывов молекул всех сортов в единицу времени

$$A(t) = \sum_{i=1}^n \lambda_i N_i(t). \quad (12)$$

По аналогии с процессом распада радиоактивных ядер величину $A(t)$ можно трактовать как суммарную деструкционную активность полимера в целом (или скорость разрыва полимерных молекул в турбулентном потоке).

Связь деструкционной активности и молекулярной массы полимера. Из закона сохранения массы полимерного вещества в процессе деструкции можно записать

$$M_1 N_1(0) = \sum_{i=1}^n M_i N_i(t). \quad (13)$$

Разделим обе части этого равенства на общее число молекул в произвольный момент времени

$$M_1 N_1(0) / \sum_{i=1}^n N_i(t) = \sum_{i=1}^n M_i N_i(t) / \sum_{i=1}^n N_i(t). \quad (14)$$

Правая часть равенства представляет собой среднечисловую молекулярную массу M_q [8].

Из (14) следует

$$M_1 N_1(0) = M_q(t) \sum_{i=1}^n N_i(t) = M_q(t) N_{\Sigma}(t). \quad (15)$$

Отсюда видно, что в процессе деструкции общее число молекул всех сортов $N_{\Sigma}(t)$ в произвольный момент времени однозначно связано с числом исходных (материнских) молекул $N_1(0)$ в начальный момент времени и среднечисловой молекулярной массой $M_q(t)$.

Пусть в единице объема полимерного раствора к моменту времени t произошло m_i разрывов полимерных цепей каждого сорта. Тогда для полного числа разрывов молекул всех сортов можно записать

$$m(t) = \sum_{i=1}^n m_i(t). \quad (16)$$

С учетом (16) общее число молекул разного сорта в произвольный момент времени можно представить в следующем виде

$$N_{\Sigma}(t) = \sum_{i=1}^n N_i(t) = N_1(0) + m(t). \quad (17)$$

Из сопоставления равенств (15) и (17) следует

$$M_1 N_1(0) = M_q(t) [N_1(0) + m(t)] \quad (18)$$

Видно, что с увеличением общего числа актов разрыва молекул всех сортов молекулярная масса полимера M_q уменьшается.

Из (18) можно получить формулу для суммарной деструкционной активности полимера (скорости деструкции)

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{M_1 N_1(0)}{M_q^2(t)} \cdot \frac{dM_q}{dt} \quad (19)$$

Из сравнения равенств (12) и (19) видно, что

$$A(t) = \sum_{i=1}^n \lambda_i N_i(t) = -\frac{M_1 N_1(0)}{M_q^2(t)} \cdot \frac{dM_q}{dt} \quad (20)$$

Таким образом, деструкционная активность полимера однозначно связана со среднечисловой молекулярной массой и может быть определена по экспериментально измеренной зависимости $M_q = M_q(t)$. Для определения скорости деструкции также могут быть использованы полуэмпирические зависимости, описывающие изменение молекулярной массы в процессе деструкции. В частности, в работе [9] на основе обработки большого числа опытных данных получены полуэмпирические уравнения для средневесовой молекулярной массы полимера M_B и скорости его изменения в процессе деструкции

$$M_B(t) = \left[M_1^{-3} + 3\beta(c) u_*^2 t \right]^{-1/3}, \quad (21)$$

$$\frac{dM_B}{dt} = -\beta(c) M_B^4(t) u_*^2. \quad (22)$$

Здесь u_* – скорость сдвига, а функция $\beta(c)$ имеет следующий вид

$$\beta(c) = \begin{cases} 6 \cdot 10^{-12} \cdot c^{1,28}, & c < 3 \cdot 10^{-5}, \\ 3 \cdot 10^{-22} \cdot c^{-1}, & c \geq 3 \cdot 10^{-5}. \end{cases} \quad (23)$$

Размерность $[\beta(c)]$ равна c/m^2 .

Заметим, что деструкционная активность полимеров (20) выражается через среднечисловую молекулярную массу M_q , а полуэмпирические уравнения (21) и (22) получены для средневесовой молекулярной массы M_B , которую можно представить следующим образом [8]

$$M_B = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 N_i(t)}{\sum_{i=1}^n M_i N_i(t)}. \quad (24)$$

Известно, что M_B совпадает с M_q в случае монодисперсных полимеров, когда все молекулы одинаковы [8]. Если полимер полидисперсен и состоит из смеси полимергомологов, то

$$M_q(t) = M_B(t) / \gamma \quad (25)$$

где $\gamma > 1$ – коэффициент полидисперсности.

С учетом (22) и (25) выражение (20) для деструкционной активности полимера можно представить в виде

$$A(t) = \sum_{i=1}^n \lambda_i N_i(t) = \gamma \beta(c) M_1 N_1(0) M_B^2(t) u_*^2 \quad (26)$$

Исходное число молекул первого сорта в единице объема полимерного раствора $N_1(0) = \rho c N_A / M_1$, где ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро. Тогда с использованием (21) и (23) для деструкционной активности полимера получим

$$A(t) = \begin{cases} 6 \cdot 10^{-12} \gamma \rho N_A c^{2,28} u_*^2 [M_1^{-3} + 1,8 \cdot 10^{-11} \cdot c^{1,28} u_*^2 t]^{-2/3} & c < 3 \cdot 10^{-5}, \\ 3 \cdot 10^{-22} \cdot \gamma \rho N_A \cdot u_*^2 [M_1^{-3} + 9 \cdot 10^{-22} c^{-1} u_*^2 t]^{-2/3} & c \geq 3 \cdot 10^{-5}. \end{cases} \quad (27)$$

Результаты расчета. С использованием соотношений (10) можно рассчитать числа полимерных молекул разного сорта N_i в произвольный момент времени. Для расчета величин $N_i(t)$ необходимо знать коэффициенты разрыва полимерных цепей λ_i . По аналогии с радиоактивным распадом ядер [7, 10] эти коэффициенты можно определить путем графического разложения кривой деструкционной активности полимера $A = A(t)$, задаваемой формулой (27), на составляющие ее компоненты. А затем с использованием полученных значений коэффициентов λ_i рассчитать числа молекул разного сорта $N_i = N_i(t)$ и таким образом исследовать кинетику процесса деструкции полимерных молекул в турбулентном потоке.

На рис. 1 представлены результаты расчетов величин N_i для турбулентного течения раствора полиэтиленоксида (ПЭО) концентрации $c = 10^{-2}$ кг/м³ при скорости сдвига $u_* = 2,4 \cdot 10^{-1}$ м/с. Молекулярная масса исходных (материнских) молекул $M_1 = 5 \cdot 10^6$.

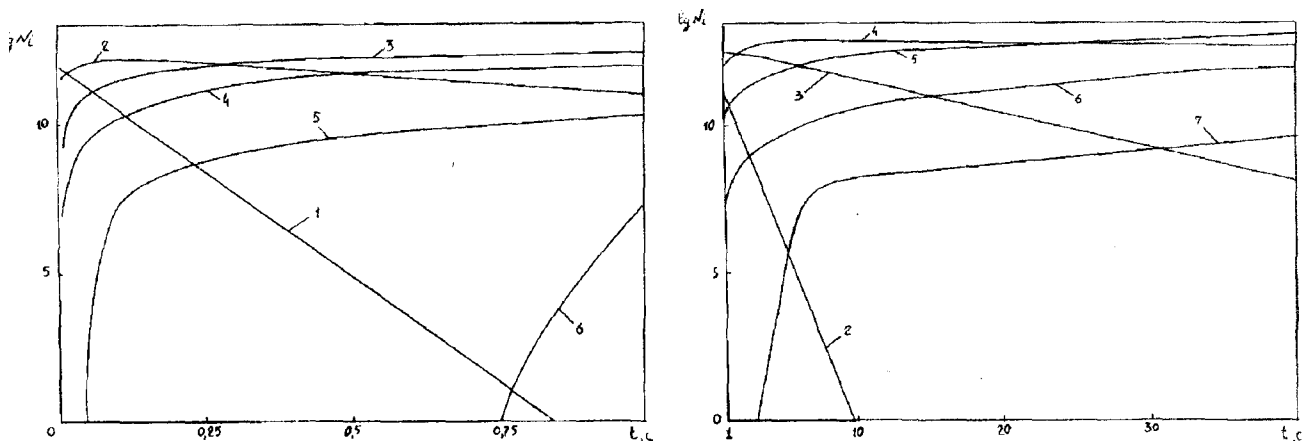


Рис. 1. Изменение числа молекул ПЭО разного сорта N_i в процессе деструкции в турбулентном потоке: 1-7 – 1-7-ой сорта молекул; $c = 10^{-2}$ кг/м³; $M_1 = 5 \cdot 10^6$;

$$u_* = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ м/с.}$$

Видно, что в процессе деструкции убывание материнских молекул N_1 происходит по экспоненциальному закону. Количество дочерних молекул N_i ($i > 1$) вначале возрастает, достигает максимального значения, а затем убывает также по экспоненциальному закону. При этом рассчитанные средние времена жизни τ молекул первого ($M_1 = 5 \cdot 10^6$) и второго ($M_2 = 2,5 \cdot 10^6$) сортов очень малы и равны $7,39 \cdot 10^{-2}$ с и $8,3 \cdot 10^{-1}$ с соответственно. С увеличением сортового номера деструктирующих полимерных молекул их средние времена жизни возрастают.

Полученные результаты с использованием [11] дают возможность оценить влияние полимерных молекул разного сорта на основные гидродинамические характеристики эффекта Томса.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянут механізм розриву полімерних ланцюгів у турбулентному струмі. Встановлена аналогія процесів деструкції макромолекул полімера та розпаду радіоактивних ядер.

Одержані кінетичні рівняння процесу деструкції полімерних молекул у турбулентному струмі, рішення яких дозволяє визначити числа молекул різного сорту у довільний момент часу. Одержано співвідношення, встановлююче зв'язок деструкційної активності з молекулярною масою полімера.

Бібл. – 11 назв.

SUMMARY

The paper deals with the mechanism of the break of polymer chains in a turbulent flow. We managed to establish the analogy of the processes of the destruction polymer macromolecules as well as the fission of radioactive nuclei. We received the kinetic equations of the process of the destruction of polymer molecules in a turbulent flow, the solving of which will make it possible to determine numbers of molecules of different kind at any time. We also received the correlation which established the connection of a destruction activity with the molecular mass of a polymer.

Bibliography – 11 titles

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Симионеску К., Опра К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Мир, 1970. – 357 с.
2. Пилипенко В.Н. Влияние добавок на пристенные турбулентные течения // Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. – М.: ВИНТИ, 1980. – С.156-257.
3. Френкель Я.Н. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
4. Фрост У., Битта Ю. Статистические концепции теории турбулентности // Турбулентность, принципы и применение. – М.: Мир, 1980. – С.66-98.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
6. Милдман С. Течение полимеров. – М.: Мир, 1971. – 259 с.
7. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. Т.1. Физика атомного ядра. – М.: Атомиздат, 1974. – 584 с.
8. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1966. – 504 с.
9. Васецкая Н.Г., Иоселевич В.А., Пилипенко В.Н. Механическая деструкция полимерных молекул в турбулентном потоке // Некоторые вопросы механики сплошной среды. – М.: МГУ, 1978. – С.55-69.
10. Кабардин О.Ф. Практикум по ядерной физике. – М.: Просвещение, 1965. – 215 с.
11. Ступин А.Б. Полуэмпирическая теория эффекта снижения турбулентного трения полимерными добавками // Механика неоднородных и турбулентных потоков. – М.: Наука, 1989. – С.45-52.

Надійшла до редакції 26.11.1997 р.