

УДК 541.64:539.199

**О ВЗАИМОСВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЭФФЕКТОМ ТОМСА**

Шаховская Л. И., Несын Г. В., Воронин Н. И.

Рассмотрено влияние молекулярной массы, ММР, микроструктуры ПММА на свойства разбавленных растворов в турбулентном режиме течения. Показано, что эффект снижения гидродинамического сопротивления (эффект Томса) проявляется, начиная с некоторой молекулярной массы, и при дальнейшем увеличении ее зависимость эффекта от ММ имеет характер кривой с насыщением. Фракционированные образцы с ММ, близкими к ММ нефракционированных образцов, менее эффективны в снижении гидродинамического сопротивления. Изотактические образцы ПММА эффективнее атактических как в полидисперсном состоянии, так и после разделения их на фракции.

Вопрос о взаимосвязи молекулярных характеристик макромолекул с их свойствами в растворах представляет несомненный интерес. Уникальным свойством макромолекул является их способность взаимодействовать с турбулентным потоком жидкости, снижая ее гидродинамическое сопротивление (эффект Томса) [1]. Характерно, что этот эффект проявляется в очень разбавленных растворах ($c < 0,1\%$), что делает возможным установление взаимосвязи эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) с индивидуальными характеристиками макромолекул.

В последнее время интенсивно изучается механизм эффекта Томса, однако единого мнения о его природе нет [2–9]. Элата с сотр. [10] установил функциональную зависимость между величиной СГДС и безразмерными параметрами Re и De при постоянной концентрации полимера в растворе:

$$\% \text{ СГДС} = f(De, Re) \quad (1)$$

De (число Деборы) для течения в трубе определяется формулой

$$De = t_p \frac{\eta_r \eta_0}{D^2 \rho}, \quad (2)$$

где t_p — характеристическое время релаксации растворенной молекулы полимера, η_0 — вязкость растворителя, η_r — относительная вязкость раствора полимера, D — диаметр трубы, ρ — плотность раствора. Re (число Рейнольдса) определяется формулой

$$Re = \frac{D \bar{v} \rho}{\eta}, \quad (3)$$

где \bar{v} — средняя скорость течения раствора, η — его кинематическая вязкость. В работе [11] предложена формула, связывающая СГДС с изменением температуры и Re

$$\% \text{ СГДС} = \frac{k}{T} \eta_{pp} \eta_0 \frac{Re - a}{Re}, \quad (4)$$

где k и a – константы, характерные для данной пары полимер – растворитель, $\eta_{\text{пр}}$ – приведенная вязкость раствора. Зависимость (4) означает, что эффект Томса возникает при некотором значении Re , далее увеличивается и наконец достигает предельного значения. Уравнение (4) достаточно верно описывает экспериментально наблюдаемую зависимость СГДС от Re и подтверждается данными многих работ [1, 3, 12]. Можно отметить также, что с увеличением вязкости растворителя величина СГДС растет, а с увеличением температуры уменьшается. Однако авторы работы [11] отмечают, что обратная зависимость между величиной СГДС и температурой является нестрогой, но зависит от концентрации. Так, эффект Томса тем чувствительнее к температуре, чем ближе концентрация полимера к оптимальной. При $c > c_{\text{опт}}$ влияние температуры на уменьшение СГДС маскируется влиянием избытка агента снижения сопротивления. (Экспериментальные кривые зависимости величины СГДС от концентрации носят экстремальный характер [1, 13, 14]. Уменьшение СГДС с увеличением концентрации полимера после ее оптимального значения качественно объясняют превалирующим влиянием вязкости среды [15].)

Определено не установлено влияние самих характеристик макромолекул на СГДС. Так, первоначально считалось, что чем больше гибкость полимерной цепи и степень полимеризации макромолекул, тем больше эффект Томса [1]. Позднее появились данные о том, что молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты, имеющие, как известно, конформацию жесткой двойной спирали, являются весьма эффективным агентом снижения турбулентности [16]. Влияние же ММ таково, что при некотором ее значении эффект возникает, растет с увеличением ММ до определенного значения, после чего перестает от нее зависеть. Можно полагать, что значения критических ММ будут зависеть от типа системы полимер – растворитель, концентрации раствора и Re . Что касается линейности макромолекул, то она является необходимым качеством всех агентов СГДС.

Измерения эффекта СГДС на семи полимерных образцах различных ММ в широком интервале концентраций позволили получить данные, удовлетворительно описываемые модифицированным уравнением Вирка [17]. Концентрационные зависимости величины эффекта для всех исследованных образцов подчиняются уравнению

$$\text{СГДС} = (c/[c] + c) \text{СГДС}_{\text{макс}} \quad (5)$$

Величина характеристической концентрации $[c]$ введена как показатель полимерного эффекта при турбулентном течении жидкости по аналогии с величиной $[\eta]$ при ламинарном течении. Взаимосвязь между $[c]$ и $[\eta]$ устанавливается уравнением

$$\frac{B}{[c]} = [\eta] - [\eta]', \quad (6)$$

где $[\eta]'$ соответствует минимальному значению $[\eta]$, необходимому для проявления СГДС; B – константа для данной пары полимер – растворитель. Уравнение (6) предлагает удобный метод систематизации данных по СГДС по величине B в ряду полимергомологов. Высокая эффективность полимеров характеризуется низким значением B . Таким образом, параметр B является полезным для классификации полимеров, снижающих гидродинамическое сопротивление, а также для оценки эффективности полимеров неизвестной структуры и ММ.

К сожалению, имеющихся в литературе данных для такого рода систематизации недостаточно. На наш взгляд, недостатком теорий СГДС, объясняющим их неуниверсальность, является упрощенный взгляд на макромолекулу как на материальную частицу, хотя имеются данные о том, что эффект Томса весьма чувствителен к конформационным пере-

ходам макромолекул в растворе [18, 19], а также к полимер-полимерным взаимодействиям [20, 21].

Известно, что конформации макромолекул в растворе при прочих равных условиях определяются микротактичностью цепи. Это послужило нам основой для проведения систематических исследований эффекта СГДС на примере ПММА – полимера, структура и свойства которого в растворах наиболее изучены. В настоящей работе представлены измерения эффекта СГДС для образцов ПММА различных ММ, ММР, микротактичности при различных концентрациях.

Были синтезированы образцы ПММА атактического и изотактического строения близких ММ ($9,5 \cdot 10^5$ и $9,2 \cdot 10^6$). Атактический ПММА синтезировали методом блочной полимеризации, изотактический – методом анионной полимеризации в присутствии PhMgBr [22]. Изотактичность образцов I рассчитывали из спектров ЯМР по методу [23]. Для изотактического ПММА величина I составляла 93, для атактического – 13%. Фракционирование проводили дробным осаждением [24]. ММ образцов рассчитывали по величине $[\eta]$ в бензole [25]. Были получены фракции атактического и изотактического ПММА близких ММ и фракции с ММ, близкими к ММ нефракционированных образцов.

Измерения эффекта СГДС проводили на реометре [17], позволяющем фиксировать времена истечения по капилляру растворителя и раствора с точностью до 0,01 с при значении $Re=12\,000$, обеспечивающем турбулентный режим течения жидкости. Величину СГДС f рассчитывали по формуле [16]

$$f = \frac{t_1 - t_2}{t_1},$$

где t_1 – время истечения растворителя, t_2 – раствора. Измерения эффекта СГДС проводили для растворов ПММА в бензole.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости величины СГДС для полидисперсных образцов атактического и изотактического ПММА разных ММ. Результаты измерений показывают, что изменение ММ изотактического ПММА от $5 \cdot 10^5$ до $1,2 \cdot 10^6$ практически не сказывается на величине максимального эффекта, однако способствует сдвигу максимума концентрационной зависимости СГДС в область меньших концентраций. Аналогичные данные получены для атактического ПММА при вариации ММ от $7,3 \cdot 10^5$ до $9,5 \cdot 10^5$. Видно, что атактические образцы менее эффективны в СГДС, так как величина максимального эффекта меньше, а оптимальная концентрация больше, чем в случае изотактического ПММА. Ранее [14] этот факт нами уже отмечался. Однако роль микротактичности в измеряемом эффекте оставалась завуалированной полидисперсностью образцов. Результаты, представленные на рис. 1, также нуждаются в расчленении факторов полидисперсности и микротактичности. С этой целью было проведено тщательное фракционирование образцов. Результаты измерений СГДС для фракционированных образцов представлены на рис. 2. Эти измерения позволили найти величину ММ изотактического ПММА, при которой эффект не проявляется. Для обоих модификаций ПММА эта величина равна $5 \cdot 10^5$. В работе [26] для фракций полиоксиэтилена также показано, что снижение гидродинамического сопротивления возможно только при $M > 1 \cdot 10^6$. Характерно, что полидисперсные образцы такой ММ проявляют значительный эффект (рис. 1). Влияние изменения ММР на СГДС наглядно прослеживается данными рис. 1 и рис. 2. Сопоставление полученных результатов показывает, что фракционированные образцы менее эффективны, что по-видимому, связано с отсечением высокомолекулярных «хвостов» при фракционировании. Этот результат можно использовать для оценки полидисперсности образцов наряду с известными реологическими методами [24].

Фракционирование атактического ПММА проведено более результативно в том смысле, что нам удалось получить фракции с ММ, не выводящими эффект на предельно максимальное значение. При этом видно (рис. 2, б), что с увеличением ММ образца растет величина максимума

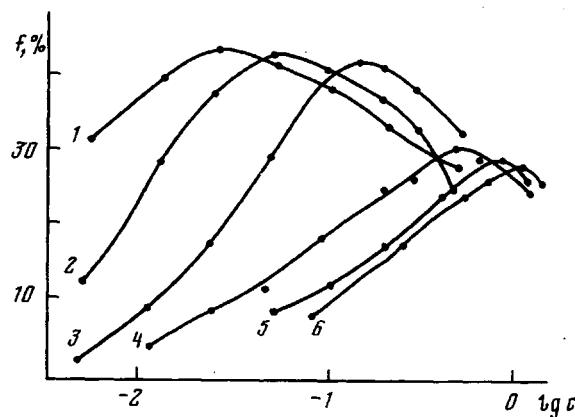


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины СГДС для нефракционированных образцов

1—3, изотактический ПММА с $M=1,2 \cdot 10^6$; $9,2 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^6$ соответственно; 4—6 — атактический ПММА с $M=9,5 \cdot 10^5$; $8,1 \cdot 10^5$ и $7,3 \cdot 10^5$ соответственно

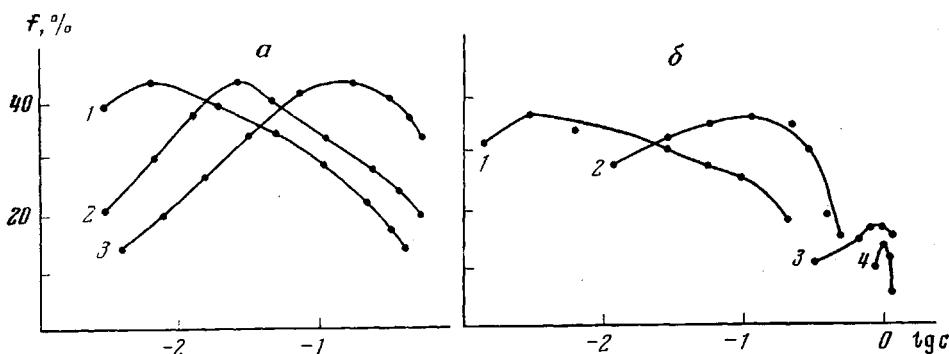


Рис. 2. Концентрационная зависимость величины СГДС для фракционированных образцов ПММА

а: изотактический ПММА с $M=4,77 \cdot 10^6$ (1); $2,25 \cdot 10^6$ (2) и $1,7 \cdot 10^6$ (3); б: атактический ПММА с $M=7,95 \cdot 10^5$ (1), $2,24 \cdot 10^6$ (2); $1,05 \cdot 10^6$ (3) и $7,25 \cdot 10^5$ (4)

концентрационной зависимости, сдвигаясь в область меньших концентраций. Эти данные позволяют построить зависимость величины максимального эффекта от ММ (рис. 3) и выявить предельные значения ее, одно из которых M_{lim}^n отвечает отсутствию эффекта, другое M_{lim}^b — предельно максимальному значению СГДС при данном режиме турбулентности. Увеличение ММ от M_{lim}^n до M_{lim}^b соответствует пропорциональному увеличению СГДС, что можно использовать как градуировочный график для определения ММ неизвестных образцов ПММА. Аналогичные закономерности получены и для других полимеров, например, ПС, полиоксиэтилена и др. [13].

Существование M_{lim}^n и M_{lim}^b можно понять, если использовать представления об определенной «упаковке» раствора, необходимой для проявления эффекта Томса [1]. Величина M_{lim}^n связана с необходимостью обеспечения определенной соизмеримости размеров частиц, воздействующих на турбулентный поток, и размеров вихрей турбулентности. Предельная упаковка раствора при M_{lim}^b требует уменьшения концентрации раствора полимера для проявления максимально возможного СГДС при дальней-

шем увеличении ММ. Это, по-видимому, и вызывает сдвиг концентрационных кривых в область меньших концентраций при достижении M_{lim}^p . Аналогично этому для каждой величины ММ существует некоторая критическая концентрация c_{kp} , соответствующая необходимой «упаковке» раствора для СГДС. Эти качественные рассуждения подтверждаются экспериментальными данными ряда работ. Так, по данным работы [4] для снижения гидродинамического сопротивления на 40% в трубе диаметром 0,109 см при $Re=14\,000$ концентрация полиоксиэтилена должна составлять $\sim 0,01 c_{kp}$ для любой ММ. В работе [17] получено полуэмпирическое уравнение зависимости между величиной СГДС и молекулярными параметрами раствора $f/f_{max}=c/[c]$, где $[c]\sim 1/(M-M_{lim}^h)$ (для $M_{lim}^h=1\cdot 10^5$ $1/[c]=0$).

С этих позиций экстремальная концентрационная зависимость эффекта СГДС означает, что для каждой ММ существует некоторая оптимальная концентрация, при которой возможна оптимальная «упаковка» раствора для максимума СГДС. При этом вполне допустимой является взаимосвязь между конформационным состоянием макромолекулы и «упаковкой» раствора. Так, изучение эффекта СГДС в зависимости от конформации макромолекул полиакриловой кислоты при различных значениях pH водных растворов [18] выявило большую чувствительность эффекта к деталям вторичной полимерной структуры. Максимальный эффект был получен при таком значении pH, когда полиакриловая кислота претерпевает переход от конформации вытянутого прута к конформации спирали.

Найденные нами различия закономерностей СГДС для атактического и изотактического ПММА обусловлены, по-видимому, различной их конформацией. Об этом свидетельствуют результаты работы [27], где утверждается существование вторичной структуры макромолекул изотактического ПММА, присущей природным биополимерам.

Таким образом, полученные данные показывают, что суть взаимосвязи молекулярных характеристик макромолекул с эффектом Томса, по-видимому, определяется некоторой оптимальной структурой раствора, зависящей от конформационного состояния макромолекулы, молекулярной массы и концентрации раствора.

Томский государственный
университет

Поступила в редакцию
1 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хойт, Теоретические основы инженерных расчетов, сер. Д. 1972, стр. 1.
2. Дж. Л. Ламли, Механика, 114, 70, 1969.
3. Г. Ф. Кобец, Прикл. механика и техн. физика, 1969, № 3, 72.
4. А. М. Кудин, Кандидатская диссертация, Москва, Ин-т проблем механики, 1970.
5. R. Gordon, J. Appl. Polymer Sci., 14, 599, 1970.
6. P. S. Virk, E. W. Merrill, H. S. Mickleay, K. A. Smyth, E. L. Mollo-Christensen, J. Fluid Mech., 30, 305, 1967.
7. D. A. White, Chem. Engng Sci., 25, 1225, 1970.
8. P. S. Virk, J. Fluid Mech., 45, 417, 1971.
9. R. Y. Ting, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3169, 1972.
10. C. Elata, J. Lehrer, A. Khanowitz, Israel J. Technol., 4, 87, 1966.
11. P. Peyser, R. S. Little, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3169, 1972.

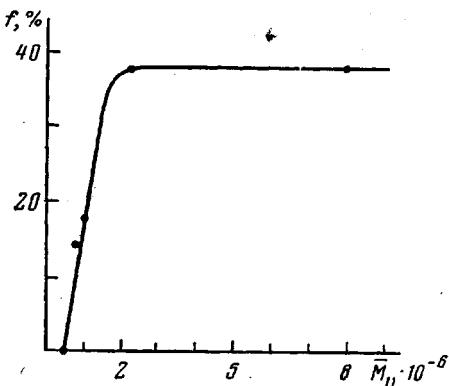


Рис. 3. Зависимость величины максимального эффекта СГДС при оптимальной концентрации от ММ фракций атактического ПММА

12. И. А. Повх, А. Б. Ступин, Инженерно-физический ж., 22, 59, 1972.
13. C. Ramakrishnan, F. Rodrigues, AIChE J., Symp. Ser., 69, 52, 1973.
14. Н. И. Воронин, Л. И. Шаховская, Ю. Г. Кряжев, Высокомолек. соед., Б19, 306, 1977.
15. C. Ramakrishnan, R. I. Gordon, J. Appl. Polymer Sci., 19, 909, 1975.
16. M. A. Frommer, A. Feder-havy, M. A. Kraus, J. Colloid Interface Sci., 48, 165, 1974.
17. O. K. Kim, R. C. Little, R. Y. Ting, J. Colloid Interface Sci., 47, 530, 1974.
18. I. H. Hand, H. C. Williams, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2499, 1969.
19. C. A. Parker, A. H. Hedley, Nature Phys. Sci., 236, 27, 1972.
20. C. A. Parker, Th. A. Joyce, J. Appl. Polymer Sci., 18, 155, 1974.
21. Л. И. Шаховская, Г. И. Зонова, Т. В. Медведева, Г. В. Несын, О. Г. Кузнецова, Н. И. Воронин, Высокомолек. соед., Б20, 743, 1978.
22. W. E. Wood, F. N. Owens, J. Polymer Sci., 48, 75, 1960.
23. Д. Мак-Колл, В. Слихтер, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, гл. 8.
24. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971, гл. 2.
25. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., А8, 1045, 1966.
26. R. C. Little, J. Colloid Interface Sci., 37, 81, 1971.
27. Kusanagi Hiroshi, Tadonogo Hiroguki, Chatani Yozo, Makromolecules, 9, 531, 1976.

ON CORRELATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYMETHYL
METHACRYLATE WITH TOHMS EFFECT

Shakhovskaya L. I., Nesyn G. V., Voronin N. I.

S u m m a r y

The effect of molecular mass, of MMD, of microstructure of PMMA have been considered to learn properties of dilute polymer solutions in turbulent flow. It was shown that the drag reduction effect (Tohms effect) is manifested beginning with a certain molecular mass and with further its increase, the dependence of the effect on MM is characterized by a curve with saturation. Fractionated specimens having MM close to non fractionated ones, are less efficient in drag reduction action. Isotactic PMMA specimens are more efficient than atactic ones when they are polydisperse or after fractionation.
