

УДК 541.54:539.3

ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ¹

© 1997 г. А. К. Хитрин, Б. Э. Крисюк, Г. Б. Манелис

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 28.11.96 г.

Принята в печать 25.12.96 г.

Теоретически исследован кинематический эффект увеличения скорости бимолекулярных химических реакций в полимерах при сдвиговой деформации среды. Предложена упрощенная модель, позволяющая наглядно проследить за механизмом явления и сделать количественные оценки.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был предложен общий подход, позволяющий учсть влияние сдвиговой деформации среды на кинетику диффузионно-контролируемых химических реакций, в которых лимитирующей стадией является сближение реагентов до некоторого малого (порядка межатомного) расстояния b , после чего собственно реакционный акт протекает очень быстро. При этом закон движения реагентов может быть произвольным, а их пространственное распределение однородным.

Как было показано [1], однородная сдвиговая деформация существенно не меняет средней частоты столкновения реагентов (без учета реакции), а наблюдающийся кинематический эффект связан с возникновением пространственных парных корреляций (под действием реакции) и их эволюцией (под действием движения реагентов).

Будем рассматривать бимолекулярную реакцию



скорость которой $w(t) = -(d/dt)c_A = -(d/dt)c_B$, где c_A, c_B – концентрации реагентов A, B, может быть записана в виде кинетического уравнения второго порядка

$$w(t) = k(t)c_Ac_B \quad (2)$$

Функцию $k(t)$, как и в случае $k(t) = \text{const}$, будем называть константой скорости. Нашей задачей будет вычисление этой функции.

Движение реагентов удобно описывать с помощью функции Грина $G(r, t)$ представляющей собой вероятность того, что если в какой-то момент времени расстояние (вектор) между реагентами A и B было R , то через время t оно станет равным $R + g$. Важно отметить, что пространст-

венный аргумент в функции Грина $G(r, t)$ – это не вектор в обычном пространстве, а вектор в пространстве расстояний между парами реагентов. Зависимость функции Грина от двух (а не четырех – двух пространственных и двух временных) переменных есть следствие однородности системы в пространстве и времени. Если пространственная однородность задается начальным условием и сохраняется в ходе реакции (несмотря на развитие парных корреляций), то однородность во времени является приближением, поскольку химическая реакция может изменять свойства среды (такие как, например, вязкость). Законность такого приближения должна оцениваться в каждом отдельном случае.

Скорость химической диффузионно контролируемой реакции может быть выражена через вероятность возврата $g(t) \equiv G(0, t)$. В работе [2] эта величина была названа функцией памяти. Уравнение для скорости реакции имеет вид [1, 2]

$$c_A c_B = \int_0^t w(\tau)g(t-\tau)d\tau \quad (3)$$

Смысл уравнения (3) легко понять, если рассмотреть эквивалентную обращенную задачу. Представим, что пары реагентов A, B не исчезают в начале координат, а рождаются со скоростью $w(t)$. Тогда к моменту времени t в начале координат окажутся пары, рожденные в предыдущие моменты времени τ , которые с вероятностью $g(t-\tau)$ вернулись в начало координат или остались там. Уравнение (3) описывает ситуацию, когда до момента времени 0 реагенты A и B были распределены в пространстве случайно, однородно и статистически независимо, а в момент времени 0 “включилась” химическая реакция.

Видно, что для учета влияния сдвиговой деформации среды на кинетику химической реакции необходимо вычислить функцию $g(t)$ в условиях деформации. В работе [1] было предложено

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33843).

общее, но качественное, рассмотрение. Было показано, что если в неподвижной среде $g(t)$ затухает по степенному закону, как $t^{-\gamma}$, где показатель γ зависит от модели движения, то под действием однородного сдвигового течения с градиентом α (на временах $\alpha t \gg 1$), $g(t)$ начинает затухать как $t^{\gamma-1}$, что, в силу уравнения (3), приводит к увеличению константы скорости.

Сложность задачи не позволяет провести детальные вычисления для произвольного закона движения реагентов, поэтому целесообразно рассмотреть упрощенную модель, дающую возможность сделать количественные оценки.

Модель

Будем рассматривать реакции в растворах или расплавах полимеров, когда обе реакционные группы прикреплены к длинным полимерным цепям. Выделенный сегмент цепи (реагент) принимает участие в движениях нескольких типов с сильно различающимися временными масштабами. Самое быстрое мелкомасштабное движение – сегментальное. Время корреляции τ_c такого движения обычно порядка 10^{-10} с. При $t \geq \tau_c$ движение близко к диффузионному, а при $t \gg \tau_c$ может быть описано моделью Рауза [3]. Наконец, при $t \gg \tau_c N^2$ (N – длина полимерной цепи) происходит движение полимерного клубка как целого, т.е. смещение его центра масс. (Экспериментально восстановленные временные корреляционные функции см., например, в работе [4].)

В упрощенной модели, которая будет использоваться в настоящей работе, реагенты А и В прикреплены через свободносочлененные цепи длиной N к тяжелым массам M , которые неподвижны относительно среды (рис. 1). Таким образом, точки M изображают центры масс макромолекул, а цепи позволяют реагентам двигаться на расстояниях порядка R , где $R^2 = \langle r_{A,B}^2 \rangle$. Вероятность обнаружить реагент А, В на расстоянии $r_{A,B}$ от своей массы M описывается гауссовым распределением

$$p(r_{A,B}) \propto \exp(-3r_{A,B}^2/2R^2) \quad (4)$$

Качественно ход химической реакции в такой системе представить нетрудно. Для грубой оценки реагенты можно считать равномерно распределенными в шарах радиуса R . Наиболее быстро реакция будет протекать для пар реагентов, шары которых сильно перекрываются. По мере "выгорания" таких пар начинают преобладать пары со слабым перекрыванием, и константа скорости уменьшается. Наконец, остаются неперекрывающиеся шары, и скорость реакции практически обращается в нуль. Сдвиговая деформация приводит к тому, что неперекрывающиеся в неподвижной среде шары начинают соприкасаться;

это в свою очередь способствует "дожиганию" реагентов и сильному увеличению константы скорости на больших временах.

Вычисление скорости реакции

Начнем с вычисления функции $g(t)$ – вероятности возврата. Удобно будет перейти к безразмерным переменным. В качестве единицы времени выберем время корреляции самого быстрого движения – τ_c , а единицы расстояния – размер порядка межатомного, так что радиус захвата b , длина сегмента цепи и характерный масштаб сегментального движения – величины порядка единицы, а константа скорости на малых временах $k(0) = 1$. Функция $g(t)$ описывает только движение реагентов и вычисляется без учета химической реакции.

Пусть в начальный момент времени пара реагентов А и В находится в начале координат (нас будет интересовать поведение на пространственных и временных масштабах много больших единицы, поэтому ограничения типа исключенного объема здесь несущественны), т.е. распределения вероятности для каждого из реагентов представляют собой δ-функцию в начале координат. Затем, с характерным временем t_R , каждая из δ-функций начнет расплываться в равновесное распределение (4) вокруг своего центра M . Таким образом, на временах $t \gg t_R$ функция $g(t)$ станет равной интегралу перекрывания $I(l)$:

$$I(l) = \int_0^\infty \exp(-3r^2/2R^2) \times \\ \times \exp(-3(r-l)^2/2R^2) d^3 r / \left\{ \int_0^\infty \exp(-3r^2/2R^2) \times \right. \\ \left. \times d^3 r \right\}^2 = (3/\pi)^{3/2} (2R)^{-3} \exp(-3l^2/4R^2), \quad (5)$$

где l – расстояние между массами M для реагентов А и В. Под действием деформации l станет функцией времени: $l \rightarrow l(t)$ и $I(l) \rightarrow I[l(t)]$. Введем величину $P(l)$ – вероятность того, что для пары реагентов в начале координат расстояние (вектор) между их массами M равно заданной величине l

$$P(l) = \int_0^\infty \exp[-3(r_A^2 + r_B^2)/2R^2] \times \\ \times \delta(r_A - r_B - l) d^3 r_A d^3 r_B / \left\{ \int_0^\infty d^3 r \exp(-3r^2/2R^2) \right\}^2 \quad (6)$$

Видно, что это тот же самый интеграл, что и в выражении (5). Таким образом, на временах $t \gg t_R$ функция $g(t)$ может быть представлена в виде

$$g(t) = \int_0^\infty d^3 l P(l) I[l(t)]. \quad (7)$$

Рассмотрим однородное сдвиговое течение с градиентом α :

$$l_x(t) = l_x + \alpha t l_y, \quad l_y(t) = l_y, \quad l_z(t) = l_z \quad (8)$$

Подставляя соотношения (5), (6) и (8) в выражение (7) и интегрируя, получим

$$g(t) = \varepsilon(1 + \alpha^2 t^2 / 4)^{-1/2}, \quad (9)$$

где

$$\varepsilon = (3/\pi)^{3/2} 2^{1/2} / 32 R^3 \quad (10)$$

При $N \gg 1$ $\varepsilon \ll 1$. По порядку величины ε равно максимальной концентрации неперекрывающихся шаров радиуса R и, как будет показано ниже, именно этот параметр определяет предельную глубину превращения в неподвижной среде.

Для решения уравнения (3) необходимо восстановить поведение $g(t)$ на малых временах. Поскольку, как будет видно из дальнейшего, нас интересует эволюция на временах много больших t_R – характерного времени затухания $g(t)$ на начальном участке, начальный участок $g(t)$ можно заменить на $(1 - \varepsilon)\delta(t) \approx \delta(t)$:

$$g(t) = \delta(t) + \varepsilon(1 + \alpha^2 t^2 / 4)^{-1/2} \quad (11)$$

Подставляя это выражение в уравнение (3), получим

$$c_A c_B = w(t) + \varepsilon \int_0^{-1/2} w(\tau) (1 + \alpha^2 (\tau - t)^2 / 4) d\tau \quad (12)$$

Для неподвижной среды ($\alpha = 0$) из соотношения (12) можно легко получить, что

$$k(t) = \exp(-\varepsilon t) \quad (13)$$

Таким образом, в задаче появился новый временной масштаб ε^{-1} . Интегрируя кинетическое уравнение с константой (13) для начального условия $c_A(0) = c_B(0) = c(0)$, легко получить, что

$$c(\infty) = \varepsilon c(0) / (\varepsilon + c(0)) \quad (14)$$

При малых начальных концентрациях $c(0) \ll \varepsilon$ $c(\infty) \approx c(0)$, т.е. шары радиуса R с реагентами практически не перекрываются, и реакция не протекает. При больших начальных концентрациях $c(0) \gg \varepsilon$ $c(\infty) \approx \varepsilon$ – независимо от начальной концентрации система приходит в состояние с неперекрывающимися шарами, после чего реакция прекращается. Реакция не протекает до конца и в случае сильного избытка одного из реагентов, например, при $c_B(0) \gg c_A(0)$, получим

$$c_A(\infty) = c_A(0) \exp(-c_B/\varepsilon) \quad (15)$$

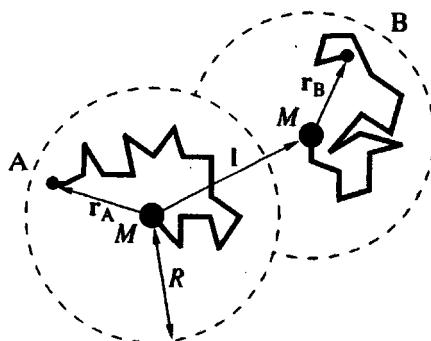


Рис. 1. Модель взаимодействия между реагентами А и В, прикрепленными к концам свободно-сочлененных цепей, связанных с тяжелыми массами M .

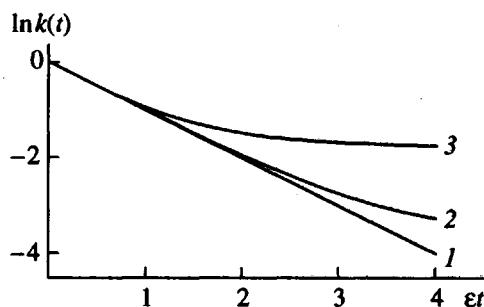


Рис. 2. Константа скорости химической реакции при $\alpha = 0$ (1), $\alpha/\varepsilon = 0.2$ (2) и 1 (3).

Под действием сдвигового течения с градиентом скорости α быстрое экспоненциальное затухание константы скорости, как видно из уравнения (12), сменяется на временах $\alpha t \gg 1$ на очень медленное логарифмическое затухание. Это приводит к сильному увеличению скорости реакции на больших временах, и к тому, что реакция теперь протекает до конца.

Восстанавливая размерность (для $\tau_c \sim 10^{-10}$ с, $R \sim N^{1/2}$) получим, что при $N \sim 10^2 \varepsilon^{-1} \sim 10^{-6}$ с, при $N \sim 10^4 \varepsilon \sim 10^{-3}$ с. Таким образом, для длинных цепей на практике можно реализовать градиенты $\alpha \sim \varepsilon$. На рис. 2 показан результат численного решения уравнения (12) для двух значений отношения α/ε . Уравнение решалось методом последовательных итераций, начиная с решения для неподвижной среды. Число необходимых итераций увеличивается с ростом интервала времени, на котором мы хотим получить решение. Для времен, показанных на рисунке, было достаточно 10^2 итераций.

Из рис. 2 видно, что в условиях сдвигового течения $k(t)$ на больших временах практически перестает зависеть от времени, и отношение констант скорости с течением в неподвижной среде экспоненциально растет со временем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделаем несколько замечаний по поводу принятых в настоящей работе приближений. При вычислениях мы считали полимерные клубки проницаемыми. В некоторых случаях (например, для хороших растворителей в разбавленных растворах) существует заметное отталкивание между клубками. Это отталкивание, однако, становится значительным лишь при некоторой степени перекрывания клубков. На больших временах, когда и проявляется влияние сдвиговой деформации, уже при небольшой степени перекрывания химическую реакцию между клубками можно считать быстрой (т.е. неважно, прошли клубки друг сквозь друга, или только соприкоснулись, реакция в обоих случаях успеет произойти). Таким образом, если речь идет не о всей кинетике, а только о той ее части, на которую существенное влияние оказывает течение среды, то предположение о проницаемости клубков можно считать вполне оправданным.

Мы не учитывали возможную деформацию полимерных клубков сдвиговым течением. Можно показать, что пока такая деформация много меньше предельной, она не влияет на кинетику.

Ее можно учесть путем перехода к косоугольной системе координат, при этом все результаты останутся неизменными.

Если рассматривать предложенный подход как количественную теорию, то ее возможности ограничены довольно узким диапазоном параметров. Главной причиной является предположение о неподвижности центров масс макромолекул относительно среды. На больших временах, когда течение среды проявляется наиболее ярко, становится существенным движение полимерного клубка как целого. Вместе с тем описанная в настоящей работе модель дает ясную качественную картину явления и позволяет делать простые оценки влияния различных факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khitrin A.K., Manelis G.B., Deyun E.V. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 228. P. 341.
2. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 3316.
3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
4. Шуми Б.А., Хитрин А.К., Ерофеев Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 657.

Influence of the Shear Deformation of a Medium on the Kinetics of Bimolecular Chemical Reactions in Polymers

A. K. Khitrin, B. E. Krisyuk, and G. B. Manelis

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—A kinematic effect of the increase in the rate of bimolecular chemical reactions in polymers under conditions of the shear deformation of a medium is theoretically studied. A simplified model which clearly illustrates the mechanism of the phenomenon and allows one to make quantitative estimates is introduced.