ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗАИМНОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ РАЗРУШЕНИЕ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

Р.Н. Голых, В.Н. Хмелёв, В.Д. Минаков, И.А. Маняхин, Д.А. Ильченко

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ, г. Бийск

Исследование механизма разрушения макромолекул под действием ультразвуковой кавитации представляет собой важную задачу. На сегодняшний день известен механизм разрушения макромолекул, основанный на том, что в условиях ультразвуковой кавитации создаются микроскопические зоны экстремально высоких давлений, в которых повышается вероятность актов разрыва макромолекулы. Разрыв происходит тогда и только тогда, когда относительная скорость при соударении макромолекул между собой превышает критическое значение. За счёт кавитации доля макромолекул, относительная скорость которых превышает критическое значение, увеличивается. В статье описана предложенная численная модель, которая предназначена для выявления молекулярных весов образуемых фрагментов при соударении. Предложен способ уменьшения количества неизвестных функций в 4 раза по сравнению с полной системой уравнений механики мономерных звеньев, основанный на симметрии в предлагаемой постановке задачи. Численно исследовано влияние взаимной ориентации макромолекул олигомеров на количество образуемых фрагментов. Полученные результаты могут служить ориентиром для развития макроскопической кинетической модели эволюции фракционного состава мономерных звеньев (эволюции концентраций мономерных звеньев различных типовых весов).

Ключевые слова: макромолекула, разрушение, кавитация.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизма разрушения макромолекул под действием ультразвуковой кавитации представляет собой важную задачу.

Ультразвуковое кавитационное разрушение макромолекул полимеров доказано экспериментальными данными, и наличие разрушения подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией [1–3].

На рис. 1. представлены ИК-спектры поглощения при прохождении луча через эпоксидную смолу до и после УЗ обработки. Ультразвуковая обработка проводилась аппаратом UP 400S Sonics Vibra Cell, Hielscher, Inc., Германия на частоте 40 кГц. Марка использованной эпоксидной смолы – DGEBA.

Рис. 1. ИК-спектры поглощения для эпоксидной смолы до и после УЗ обработки

Представленные спектры свидетельствуют о том, что положение пиков поглощения практически не

изменилось. Это свидетельствует о том, что не меняется химический состав олигомера, и не образуются принципиально новые виды связей (связей между атомами других веществ, которых не существовало в исходной смоле).

При этом наиболее важные для эпоксидной смолы пики поглощения – 3057 см^{-1} (связь С–Н вблизи оксидного кольца) и 915 см^{-1} (оксидная группа С–О) находятся на одинаковых длинах волн до и после ультразвуковой обработки.

На примере другого полимерного вещества – полисахарида (хитозана) (рис. 2), растворённого в уксусной кислоте, были получены ЯМР-спектры до и после УЗ обработки (диаметр излучателя – 0,5 дюйма; интенсивность колебаний вблизи поверхности излучателя – 75 Вт/см^2 ; частота колебаний – 20 кГц; время УЗ обработки – 30 мин).

а)

Рис. 2. ЯМР-спектры поглощения для полисахарида до (а) и после (б) УЗ обработки (зависимости относительного поглощения энергии магнитного поля $1-E_B/E_{B0}$)

ЯМР-спектры полисахарида также свидетельствуют об отсутствии смещения пиков поглощения, что говорит об отсутствии образования новых видов связей. Таким образом, воздействие ультразвука на олигомеры без примесей сводится лишь к разрыву Н-Н связей между мономерными звеньями.

На сегодняшний день известен механизм разрушения макромолекул (разрыва Н-Н связей), основанный на том, что в условиях ультразвуковой кавитации создаются микроскопические зоны экстремально высоких давлений, в которых повышается вероятность актов разрыва макромолекулы. Разрыв происходит тогда и только тогда, когда относительная скорость при соударении макромолекул между собой превышает критическое значение. За счёт кавитации доля макромолекул, относительная скорость которых превышает критическое значение, увеличивается.

Для построения модели, позволяющей адекватно предсказать кинетику данного процесса под действием ультразвука, необходимо сперва провести численное исследование образования фрагментов при соударении пары макромолекул.

Предложенная численная модель описана в следующем разделе.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для моделирования динамики взаимодействующих мономерных звеньев рассматривались макромолекулы жидких полимеров, поскольку в твёрдых полимерах невозможно создать кавитацию.

Макромолекулы жидких полимеров представляют собой цепи, близкие к линейным, поскольку число мономерных звеньев не превышает 50...100.

Оценки, проведённые на основании уравнений динамики кавитационного пузырька, позволили выявить характерную (среднюю квадратичную) скорость относительного движения макромолекул в локальной зоне вблизи стенок пузырька в момент схлопывания:

$$\frac{\sqrt{\int \int \int \int |\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2 f(v_x) f(v_y) f(v_z) \times f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z dv_x dv_y dv_z}}{\left(\int e^{\frac{\rho w^2}{2p}} dw \right)^3} \sqrt{\int \int \int \int |\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2 e^{\frac{\rho(u^2+v^2)}{2p}} \times \int u^2 \sin \theta_u du d\theta_u d\varphi_u \int v^2 \sin \theta_v dv d\theta_v d\varphi_v} ;$$

$$|\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2 = u^2 + v^2 - 2uv \left(\begin{pmatrix} \sin \theta_u \cos \varphi_u \\ \sin \theta_u \sin \varphi_u \\ \cos \theta_u \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \sin \theta_v \cos \varphi_v \\ \sin \theta_v \sin \varphi_v \\ \cos \theta_v \end{pmatrix} \right) = u^2 + v^2 - 2uv(\sin \theta_u \sin \theta_v \cos(\varphi_u - \varphi_v) + \cos \theta_u \cos \theta_v)$$

$$\frac{\sqrt{\int \int \int \int |\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2 f(v_x) f(v_y) f(v_z) \times f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z dv_x dv_y dv_z}}{\left(\int e^{\frac{\rho w^2}{2p}} dw \right)^3} \sqrt{\int \int e^{\frac{\rho(u^2+v^2)}{2p}} u^2 v^2 \times \int \int \left((u^2 + v^2) \sin \theta_u \sin \theta_v - \frac{uv \sin(2\theta_u) \sin(2\theta_v)}{2} \right) \times d\theta_u d\theta_v du dv} =$$

$$= \frac{1}{\left(\int e^{\frac{\rho w^2}{2p}} dw \right)^3} \sqrt{\frac{12\pi^3}{\left(\frac{\rho}{2p} \right)^4}} = 2\sqrt{\frac{6p}{\rho}} \sim 7745 \frac{м}{с}$$

где $\mathbf{u}, \mathbf{v}$ – вектора скорости движения каждой из взаимодействующих макромолекул из пары, м/с; f – плотность распределения компоненты скорости центра масс макромолекулы, нормированная на 1, с/м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; p – давление в жидкости вблизи стенок пузырька в момент схлопывания, Па.

Далее проведены численные исследования поведения макромолекул, представляющих собой линейные цепи мономеров, при парном соударении.

При построении модели предполагалось, что потенциал взаимодействия между мономерными звеньями может быть приближённо описан функцией Морзе [4]:

$$V(r) = D_\sigma \left(\left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 - 1 \right);$$

где V – величина потенциальной энергии

взаимодействия мономерных звеньев, находящихся на расстоянии r (м) друг от друга, Дж; D_σ – модуль энергии взаимодействия между парой мономерных звеньев мономерными звеньями, Дж; r_e – равновесное расстояние между мономерными звеньями, м; α – постоянная экспоненциальной убыли энергии взаимодействия с увеличением расстояния, м^{-1} .

Математическая постановка задачи выглядит следующим образом:

$$m_0 \frac{\partial^2 x_{qi,p}}{\partial t^2} = - \sum_{q_1=1}^4 \sum_{j=1, (i,q) \neq (j,q_1)}^N \frac{x_{qi,p} - x_{q_1j,p_1}}{\sqrt{\sum_{p_1=1}^3 (x_{qi,p} - x_{q_1j,p_1})^2}} \times$$

$$\times \frac{dV}{dr} \left(\sqrt{\sum_{p_1=1}^3 (x_{qi,p} - x_{q_1j,p_1})^2} \right)$$

$$x_{1i,1}(0) = \left(ir_e + \frac{r_e}{2} \right) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right);$$

$$x_{1i,2}(0) = \left(ir_e + \frac{r_e}{2} \right) \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right);$$

$$x_{1i,3}(0) = \frac{d_0}{2};$$

$$x_{2i,1}(0) = -x_{1i,1}(0);$$

$$x_{2i,2}(0) = -x_{1i,2}(0);$$

$$x_{2i,3}(0) = x_{1i,3}(0);$$

$$x_{3i,1}(0) = x_{1i,1}(0);$$

$$x_{3i,2}(0) = -x_{1i,2}(0);$$

$$x_{3i,3}(0) = -x_{1i,3}(0);$$

$$x_{4i,1}(0) = -x_{1i,1}(0);$$

$$x_{4i,2}(0) = x_{1i,2}(0);$$

$$x_{4i,3}(0) = -x_{1i,3}(0).$$

где m_0 – масса отдельного мономерного звена, кг; $2N$ – количество мономерных звеньев в макромолекуле; $x_{qi,p}$ – координата по оси p мономерного звена с номером $i + N \begin{cases} 1, \text{ if } (q=1) \text{ or } (q=3) \\ 0, \text{ if } (q=2) \text{ or } (q=4) \end{cases}$ в макромолекуле

$\begin{cases} 1, \text{ if } (q=1) \text{ or } (q=2) \\ 2, \text{ if } (q=3) \text{ or } (q=4) \end{cases}$; r_e – равновесное расстояние

между мономерными звеньями, м; φ – начальный угол между линейными цепями макромолекул (угол взаимной ориентации); d_0 – начальное расстояние между линейными цепями макромолекул, м.

Результаты численного моделирования взаимодействия макромолекул представлены на рис. 1–10 (параметры макромолекул удовлетворяют соотношению $\sqrt{\frac{\alpha D_\sigma r_e}{m_0}} = 2300 \frac{\text{м}}{\text{с}}$). Первоначально

было исследовано влияние угла ориентации между макромолекулами на процесс разрушения,

конфигурации макромолекул до и после разрушения в результате столкновения представлены на рис. 1–4. Начальная скорость относительного движения центров масс макромолекул при исследовании влияния угла взаимной ориентации составляла 23 000 м/с.

а) начальная конфигурация макромолекул

б) конфигурация макромолекул после соударения

Рис. 1. Конфигурация макромолекул до и после соударения при начальном угле взаимной ориентации 18 градусов (начальная скорость относительного движения центров масс 23 000 м/с)

а) начальная конфигурация макромолекул

б) конфигурация макромолекул после соударения

Рис. 2. Конфигурация макромолекул до и после соударения при начальном угле взаимной ориентации 36 градусов (начальная скорость относительного движения центров масс 23 000 м/с)

а) начальная конфигурация макромолекул

б) конфигурация макромолекул после соударения

Рис. 3. Конфигурация макромолекул до и после соударения при начальном угле взаимной ориентации 54 градусов (начальная скорость относительного движения центров масс 23 000 м/с)

а) начальная конфигурация макромолекул

б) конфигурация макромолекул после соударения

Рис. 4. Конфигурация макромолекул до и после соударения при начальном угле взаимной ориентации 90 градусов (начальная скорость относительного движения центров масс 23 000 м/с)

Как следует из представленных конфигураций, при начальной скорости 23000 м/с (в 2,96 раз превышает среднюю квадратичную) каждая макромолекула распадается на 2 фрагмента с большим количеством мономерных звеньев $\geq 0,95 \frac{N}{2}$ и некоторое количество фрагментов, каждый из которых содержит ровно 1 мономерное звено. При начальном угле взаимной ориентации 90 градусов каждая макромолекула распадается ровно на 2 фрагмента.

Далее проведены исследования влияния начальной скорости относительного движения макромолекул на конфигурацию. Результаты моделирования представлены на рис. 5–10.

Рис. 5. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 20 700 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Рис. 8. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 11 500 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Рис. 6. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 18 400 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Рис. 9. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 6 900 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Рис. 7. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 16 100 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Рис. 10. Конфигурация макромолекул после соударения при начальной скорости относительного движения центров масс 2 300 м/с и угле взаимной ориентации 90 градусов

Как следует из представленных рисунков, в образовавшихся фрагментах содержится 2 крупных макромолекулы с числом мономерных звеньев $\geq 0,85 \frac{N}{2}$ при скорости соударения 6900 м/с и более (средняя квадратичная скорость относительного движения центров масс пар макромолекул составляет 7745 м/с).

При малых скоростях соударения макромолекул (2300 м/с и менее) возникают нелинейные образования, имеющие нерегулярную структуру.

Полученные результаты могут служить основой для построения кинетической модели для эволюции концентраций макромолекул с разным количеством мономерных звеньев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена численная модель, которая предназначена для выявления молекулярных весов образуемых фрагментов при соударении. Предложен способ уменьшения количества неизвестных функций в 4 раза по сравнению с полной системой уравнений механики мономерных звеньев, основанный на симметрии в предлагаемой постановке задачи. Численно исследовано влияние взаимной ориентации макромолекул олигомеров на количество образуемых фрагментов.

Выявлено, что наименьшее количество фрагментов (2 фрагмента) образуется при соударении с высокой скоростью, более чем в 2,9 раза превышающей среднюю квадратичную, и угле взаимной ориентации макромолекул, близком к прямому.

При малой скорости соударения (в более чем 3 раза меньшей средней квадратичной) образуется множество фрагментов с нерегулярной структурой.

Полученные результаты могут служить ориентиром для развития макроскопической кинетической модели эволюции фракционного состава мономерных звеньев (эволюции концентраций мономерных звеньев различных типовых весов).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-5387.2021.1.1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Naeimirad, M. Fabrication and characterization of silicon carbide/epoxy nanocomposite using silicon carbide nanowhisker and nanoparticle reinforcements [Текст] / M. Naeimirad, A. Zadhoush, R.E. Neisiany // Journal of Composite Materials. – 2015. – P. 1–12.
2. Kasaai, M.R. Fragmentation of chitosan by ultrasonic irradiation [Текст] / M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet // Ultrasonic Sonochemistry. – Ultrasonics Sonochemistry. – 2008. – 15. – P. 1001–1008.
3. Gonza'lez, M.G. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake [Текст] / M.G. Gonza'lez, J.C. Cabanelas, J. Baselga // Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology. – 2012.
4. Legon, A.C. A reduced radial potential energy function for the halogen bond and the hydrogen bond in complexes B...XY and B...HX, where X and Y are halogen atoms [Текст] / A.C. Legon // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. – 16. – P. 12415–12421.

Гольх Роман Николаевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Хмельёв Владимир Николаевич – доктор технических наук, заместитель директора по НР, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru

Минаков Вячеслав Дмитриевич – магистрант, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Маняхин Иван Александрович – студент, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Ильченко Дмитрий Александрович – студент, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

NUMERICAL STUDY OF THE EFFECT OF MUTUAL ORIENTATION OF OLIGOMER MACROMOLECULES ON THEIR DESTRUCTION UNDER ULTRASONIC CAVITATION

R.N. Golykh, V.N. Khmelev, V.D. Minakov, I.A. Manyakhin, D.A. Ilchenko

Biysk Technological Institute, Biysk

Abstract – The study of the mechanism of destruction of macromolecules under the action of ultrasonic cavitation is an important task. To date, the mechanism of destruction of macromolecules is known, based on the fact that microscopic zones of extremely high pressures are created in the conditions of ultrasonic cavitation, in which the probability of acts of rupture of the macromolecule increases. A rupture occurs if and only if the relative velocity when macromolecules collide with each other exceeds a critical value. Due to cavitation, the proportion of macromolecules whose relative velocity exceeds the critical value increases. The article describes the proposed numerical model, which is designed to identify the molecular weights of the fragments formed during collision. A method is proposed to reduce the number of unknown functions by 4 times compared to the complete system of equations of mechanics of monomeric links, based on symmetry in the proposed formulation of the problem. The effect of the mutual orientation of oligomer macromolecules on the number of fragments formed has been numerically investigated. The results obtained can serve as a guideline for the development of a macroscopic kinetic model of the evolution of the fractional composition of monomeric units (the evolution of concentrations of monomeric units of various typical weights).

Index terms: macromolecule, breakup, cavitation.

REFERENCES

1. Naeimirad, M. Fabrication and characterization of silicon carbide/epoxy nanocomposite using silicon carbide nanowhisker and nanoparticle reinforcements [Text] / M. Naeimirad, A. Zadhoush, R.E. Neisiany // *Journal of Composite Materials*. – 2015. – P. 1–12.
2. Kasaai, M.R. Fragmentation of chitosan by ultrasonic irradiation [Text] / M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet // *Ultrasonic Sonochemistry*. – 2008. – 15. – P. 1001–1008.
3. Gonza'lez, M.G. Applications of FTIR on Epoxy Resins -Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake [Text] / M.G. Gonza'lez, J.C. Cabanelas, J. Baselga // *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. – 2012.
4. Legon, A.C. A reduced radial potential energy function for the halogen bond and the hydrogen bond in complexes B...XY and B...HX, where X and Y are halogen atoms [Text] / A.C. Legon // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014. – 16. – P. 12415–12421.

Golykh Roman Nikolaevich – Doctor of Technical Sciences, senior researcher, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Khmelev Vladimir Nikolaevich – Doctor of Technical Sciences, deputy director for science, Biysk Technological Institute, (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru

Minakov Vyacheslav Dmitrievich – master, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Manyakhin Ivan Alexandrovich – student, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru

Ilchenko Dmitriy Alexandrovich – student, Biysk Technological Institute, (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru