

УДК 541.64:539.199

**КРИТИЧЕСКОЕ РАЗВОРАЧИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ
В СДВИГОВОМ ПОТОКЕ ПРИ НАЛИЧИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Готлиб Ю. Я., Рыстов А. В.

Рассмотрено гидродинамическое поведение гибкоцепных полимеров в растворе умеренной концентрации в сдвиговом потоке. Для описания межмолекулярных ориентационных взаимодействий использован феноменологический подход молекулярного среднего поля. Рассчитаны зависимости размеров цепи и компонент тензора двойного лучепреломления от скорости сдвига. Показано, что в сдвиговом потоке оказывается возможным «критическое» разворачивание цепей — переход из клубообразного в сильно вытянутое состояние. Определены условия этого перехода.

Макромолекулярные клубки гибкоцепных полимеров, находящиеся в сильных гидродинамических полях, способны к значительным обратимым деформациям. Степень деформации клубка зависит как от профиля и градиента скорости потока, так и от молекулярных характеристик полимера и его концентрации в растворе. Задача о поведении макромолекул в растворе и расплаве, подвергающихся сильной деформации во внешних полях, представляется в настоящее время весьма важной, поскольку связана с такими проблемами, как получение высокопрочных волокон из растворов и расплавов гибкоцепных полимеров при ориентационной вытяжке [1, 2], гашение турбулентности с помощью полимерных добавок [3, 4] и рядом других.

Теоретически вопрос о поведении макромолекул в разбавленном растворе в сильных гидродинамических полях подробно обсуждался Петерлином [5, 6], де Женом [7, 8] и др. авторами. Было показано что эффекты, связанные с деформацией клубков, существенным образом зависят от профиля течения и наиболее сильно проявляются в потоке с продольным градиентом скорости. В таком потоке должен иметь место структурный переход макромолекул из клубообразного в сильно вытянутое состояние, что было экспериментально подтверждено в работах [9, 10]. Переход происходит при величине градиента скорости потока g^* , при которой высокоэластическая сила, имеющая энтропийную природу и стремящаяся удержать полимерную цепь в свернутом состоянии, уравновешивается растягивающей силой, действующей на макромолекулу со стороны растворителя. Для θ -растворителя разворачивание цепей происходит при соотношении [5–7]

$$g^* \tau_0 \approx 0,5, \quad (1)$$

где τ_0 — максимальное время релаксации цепи. Структурный переход клубок — вытянутая макромолекула сохраняется и при переходе к хорошему растворителю [8]. В сдвиговом потоке, градиент скорости которого перпендикулярен направлению течения, подобного структурного перехода для изолированной полимерной цепи не должно быть. В этом случае теория невзаимодействующих гауссовых цепей предсказывает монотонное возрастание размеров макромолекулы с увеличением поперечного градиента скорости G [1, 5, 7]

$$\langle h^2 \rangle = \langle h^2 \rangle_0 \left(1 + \frac{2}{3} G^2 \tau_0^2 \right),$$

где $\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи, а $\langle h^2 \rangle_0$ – невозмущенное значение $\langle h^2 \rangle$ при $G=0$.

С увеличением концентрации полимера в растворе полимерные цепи уже нельзя считать невзаимодействующими. Наличие межцепных взаимодействий может привести к иному поведению цепей в сильных гидродинамических полях. Основным вопросом, который будет рассмотрен в настоящей работе, является вопрос о возможности скачкообразного перехода макромолекул в сильно вытянутое состояние в сдвиговом потоке при наличии ориентационных межцепных взаимодействий и определение условий такого перехода.

Модель среднего ориентационного поля. Для описания ориентационных взаимодействий будем использовать феноменологический подход «среднего» поля, являющийся простейшим способом описания межчастичных взаимодействий [11] и используемый в последнее время в физике полимеров для учета ориентационных взаимодействий [12–14] по аналогии с тем, как это делается в физике жидких кристаллов.

Для выявления качественной природы эффекта рассмотрим наиболее простую двумерную гантельную модель полимерной цепи. В трехмерном случае все полученные ниже результаты остаются качественно такими же, как и для двумерного случая, меняются лишь численные коэффициенты, тогда как сами вычисления оказываются более громоздкими. Параметрами модели являются коэффициент вязкого трения цепи ζ и ее квазиупругая постоянная K , равная в двумерном случае $\frac{2k_B T}{\langle h^2 \rangle_0}$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В разбавленных растворах для протекаемых цепей коэффициент трения ζ пропорционален степени полимеризации N , а для непротекаемых $\zeta \approx 6\pi\eta_s \langle h^2 \rangle_0^{1/2}$, где η_s – вязкость растворителя [8].

В принципе, модель может быть использована как для рассмотрения идеальных цепей в θ -растворителе ($\langle h^2 \rangle_0 \sim N$), так и для цепей в хорошем растворителе, где $\langle h^2 \rangle_0 \sim N^{1/2}$ [8]. Далее мы будем полагать, что концентрация цепей c и их степень полимеризации N еще не настолько велики, чтобы следовало использовать многочастичные рептационные динамические модели [8, 15, 16]. Эффект наличия зацеплений в рамках гантельной модели может быть формально учтен через зависимость $\zeta(N, c)$. Рассматриваемая здесь ситуация относится к такой области концентраций, при которых весь объем раствора более или менее равномерно заполнен полимерными клубками.

Эффект межцепных ориентационных взаимодействий будем учитывать в форме «среднего» поля, считая, что каждая цепь находится в молекулярном ориентационном поле, создаваемом всеми цепями, находящимися в растворе. Простейшим и наиболее естественным видом представления ориентационной потенциальной энергии j -й цепи в таком молекулярном поле является

$$U_j^{\text{op}} = -\frac{1}{2} \alpha \left\langle (\mathbf{h}_j \mathbf{h}_k)^2 - \frac{1}{2} h_j^2 h_k^2 \right\rangle_k, \quad (2)$$

где \mathbf{h}_j и \mathbf{h}_k – векторы, соединяющие концы цепей с номерами j и k соответственно; α – константа взаимодействия, которая, вообще говоря, должна линейно зависеть от численной концентрации цепей в растворе, а также и от их молекулярных характеристик. Символ $\langle \dots \rangle_k$ в выражении (2) означает усреднение по всем цепям, кроме j -й. Ориентационная потенциальная энергия в форме (2) аналогична энергии жесткого стержня в «среднем» поле, используемой в физике жидких кристаллов [17], и является простейшим обобщением для деформируемых элементов. Член $(\mathbf{h}_j \mathbf{h}_k)^2$ пропорционален квадрату косинуса угла между \mathbf{h}_j и \mathbf{h}_k , а член $\frac{1}{2} h_j^2 h_k^2$ симметризует U_j^{op} , так чтобы при изотропном распределении цепей величина $U_j^{\text{op}} = 0$.

Полная эффективная потенциальная энергия одной цепи складывается из слагаемого $\frac{1}{2}Kh^2$, имеющего энтропийную природу, и энергии ориентационного взаимодействия U_j^{op} в форме (2) и может быть представлена в виде

$$U^{op} = \frac{1}{2} [K(u^2 + v^2) - \alpha s(u^2 - v^2) - 2\alpha s'uv], \quad (3)$$

где u и v – компоненты вектора \mathbf{h} цепи в лабораторной системе координат, а s и s' составляют

$$s = \frac{1}{2} \langle u^2 - v^2 \rangle \quad (4a)$$

$$s' = \langle uv \rangle \quad (4b)$$

Параметры порядка s и s' характеризуют анизотропию цепей и пропорциональны компонентам тензора двойного лучепреломления. Уравнения (4) являются условиями согласования, поскольку усреднение в них производится с помощью U^{op} , содержащего s и s' в качестве параметров. Вторые два слагаемых в уравнении (3) и условия согласования (4) мы получим, записав U_j^{op} через проекции векторов и учитывая, что величины $\langle u^2 \rangle$, $\langle v^2 \rangle$ и $\langle uv \rangle$ не должны зависеть от номера цепи.

Равновесные свойства модели. Прежде всего вычислим ориентационную свободную энергию F_{op} системы из n цепей с эффективной потенциальной энергией (3) на одну цепь аналогично тому, как это делается в работе [17] для системы жестких стержней. Положим $s'=0$, так как в отсутствие внешних полей система координат всегда может быть выбрана соответствующим образом. Выражение для внутренней энергии E имеет вид

$$E = \frac{1}{2} n (K \langle h^2 \rangle - \alpha s^2)$$

Статистический интеграл для одной цепи

$$f = \int \exp(-U^{op}/k_B T) du dv$$

и для энтропийного члена имеем [17]

$$\begin{aligned} TS &= \frac{1}{2} n \{ K \langle h^2 \rangle - 2\alpha s^2 + k_B T \ln[f(s)/f(0)] \} = \\ &= \frac{1}{2} n \left[K \langle h^2 \rangle - 2\alpha s^2 - k_B T \ln \left(1 - \frac{\alpha^2 s^2}{K^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Таким образом, получаем для $F_{op}(s) = E - TS$

$$F_{op}(s) = \frac{1}{2} n \left[\alpha s^2 + k_B T \ln \left(1 - \frac{\alpha^2 s^2}{K^2} \right) \right] \quad (5)$$

График $F_{op}(s)$ представлен на рис. 1. Условия устойчивого равновесия имеют вид

$$\frac{\partial F_{op}}{\partial s} = 0, \quad \frac{\partial^2 F_{op}}{\partial s^2} > 0$$

Первое эквивалентно условию согласования (4a). При положительных значениях величины $K^2 - \alpha k_B T$ имеется минимум свободной энергии (5) при $s=0$ (решение, соответствующее изотропному состоянию системы). При отрицательном значении этой величины ($K - \alpha k_B T < 0$) изотропное состояние неустойчиво. Как видно из рис. 1, $F_{op}(s) \rightarrow -\infty$ при $s \rightarrow k/\alpha$, и следовательно, для гауссовых бесконечно растяжимых цепей всегда, каким бы малым не было значение параметра взаимодействия α , будет выгоднее упорядоченное состояние бесконечно вытянутых цепей. Однако при учете конечной растяжимости цепей $F_{op}(s)$ будет возрастающей функцией па-

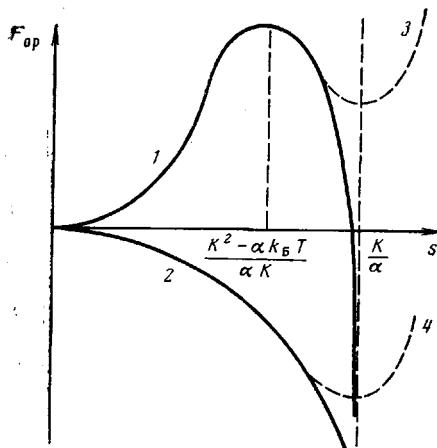


Рис. 1

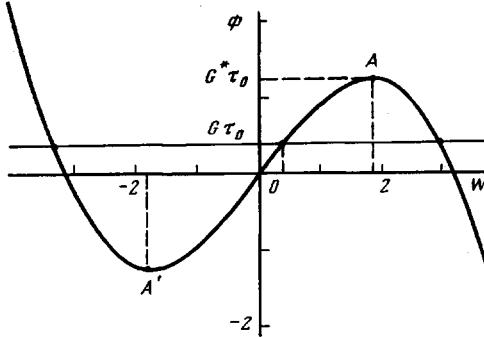


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ориентационной свободной энергии F_{op} от параметра порядка s для случаев $K^2 - \alpha k_B T > 0$ (1) и $K^2 - \alpha k_B T < 0$ (2); 3 и 4 — цепи с конечной растяжимостью

Рис. 2. Графическое решение уравнения (10) ($\alpha=0, 1$)

параметра s при достаточно больших значениям s . Качественный ход кривой $F_{op}(s)$ с учетом конечной растяжимости цепей показан на рис. 1 (кривые 3 и 4).

Мы рассматриваем ситуацию, когда ориентационные взаимодействия слабы и система, находящаяся в изотропном состоянии, далека от точки фазового перехода. Следовательно, мы должны предположить, что $K^2 \gg \alpha k_B T$. Вводя безразмерный приведенный параметр взаимодействия

$$\kappa = \frac{\alpha k_B T}{K^2 - \alpha k_B T} \approx \frac{\alpha k_B T}{K^2} \ll 1, \quad (6)$$

получаем ограничение для значений α : $\alpha \ll \alpha^*$, где $\alpha^* = \frac{4k_B T}{\langle h^2 \rangle_0^2}$.

Поведение в потоке. Рассмотрим теперь гантельную модель цепи с эффективной потенциальной энергией (3) в стационарном сдвиговом потоке с величиной градиента скорости G . Уравнения движения для проекций u и v записываются в виде

$$\begin{aligned} \zeta(\dot{u} - Gv) + 2(K - \alpha s)u - 2\alpha s'v &= -2k_B T \frac{\partial \ln \psi}{\partial u} \\ \zeta \dot{v} + 2(K + \alpha s)v - 2\alpha s'u &= -2k_B T \frac{\partial \ln \psi}{\partial v}, \end{aligned} \quad (7)$$

где \dot{u} и \dot{v} — производные по времени проекций u и v , ψ — функция распределения по u и v . Члены, стоящие в правых частях выражений (7), есть компоненты броуновской силы, действующей на гантель. Выполняя необходимые усреднения с помощью уравнений (7), получаем

$$(K - \alpha s)\langle u^2 \rangle - \alpha s'\langle uv \rangle - \frac{\zeta G}{2}\langle uv \rangle = k_B T$$

$$(K + \alpha s)\langle v^2 \rangle - \alpha s'\langle uv \rangle = k_B T \quad (8)$$

$$2s'(K - \alpha \langle u^2 + v^2 \rangle) - \frac{\zeta G}{2}\langle v^2 \rangle = 0$$

Эту систему уравнений надо дополнить условиями согласования (4) для параметров порядка s и s' . После некоторых преобразований получаем из

выражений (4) и (8)

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{K} = \frac{\langle h^2 \rangle_0}{2} \quad (9a)$$

$$s = \frac{1}{2} \langle u^2 - v^2 \rangle = \frac{K}{k_B T} \langle uv \rangle^2 = \frac{K}{k_B T} s'^2 \quad (9b)$$

$$s' \left(K - \frac{\alpha k_B T}{K} - \alpha s'^2 \frac{K}{k_B T} \right) = \frac{1}{4} \frac{k_B T}{K} \xi G \quad (9b)$$

Таким образом, задача в конечном счете сводится к решению кубического уравнения относительно s' (уравнение (9в)), так как параметр s однозначно выражается через s' . Учитывая, что максимальное время релаксации τ_0 для рассматриваемой модели с малым ориентационным взаимодействием

$$\tau_0 = \frac{\zeta}{4 \left(K - \frac{\alpha k_B T}{K} \right)} \approx \frac{\zeta}{4K},$$

представим уравнение (9в) в виде

$$W(1-\kappa W^2) = G\tau_0, \quad (10)$$

где

$$W = s' \frac{K}{k_B T} = \frac{2s'}{\langle h^2 \rangle_0},$$

κ – приведенный параметр взаимодействия, определяемый формулой (6). При $G=0$ уравнение (10) имеет три корня: один $W=0$, соответствующий изотропному состоянию системы ($s=s'=0$), и два ненулевых, соответствующих максимуму ориентационной свободной энергии и определяющих неустойчивые состояния. В общем случае ($G \neq 0$) решение уравнения (10) удобно представить графически. Обозначим через $\Phi(W)$ функцию, стоящую в левой части уравнения (10). График $\Phi(W)$ представляет собой симметричную кривую третьего порядка, проходящую через начало координат (рис. 2). В отсутствие межцепных взаимодействий ($\kappa=0$) $\Phi(W)$ вырождается в прямую с тангенсом угла наклона, равным единице. Решения уравнения (10) определяются как точки пересечения $\Phi(W)$ с прямой $G(\tau_0)$, параллельной оси абсцисс. Можно показать, что устойчивы лишь решения, лежащие на части кривой $\Phi(W)$, заключенной между двумя ее экстремумами A и A' . Существенным отличием гидродинамического поведения цепи с ориентационным взаимодействием от поведения изолированной цепи, для которой параметр W – линейная функция градиента скорости G , является существование «критического» градиента G^* , при котором исчезает устойчивое стационарное решение для W и цепи разворачиваются. Как видно из рис. 2, такое значение G^* соответствует точке экстремума $\Phi(W)$, в которой

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial G} \right|_{G^*} \rightarrow \infty$$

Отсюда получаем условие критического разворачивания цепей

$$G^* \tau_0 = \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{3}\kappa} \quad (11)$$

Так как мы считаем, что ориентационные взаимодействия слабые и приведенный параметр взаимодействия κ мал ($\kappa \ll 1$), то $G^* \tau_0 > 1$. Для параметров s и s' , характеризующих анизотропию системы, получаем следующие значения при $G=G^*$:

$$s' = \frac{1}{2\sqrt{3}\kappa} \langle h^2 \rangle_0$$

$$s = \frac{1}{6\kappa} \langle h^2 \rangle_0$$

$$\langle h^2 \rangle = \langle h^2 \rangle_0 \left(1 + \frac{1}{3\kappa} \right) \approx 2s.$$

Для того чтобы гауссово приближение оставалось корректным, необходимо, чтобы $\langle h^2 \rangle^{1/2} \ll Na$ (контурной длины цепи) во всей области градиентов от 0 до G^* . Отсюда получаем

$$\kappa \ll \frac{\langle h^2 \rangle_0}{3N^2 a^2}$$

и соответственно для параметра α : $\alpha \gg \alpha^*$, где $\alpha^* = \frac{4k_B T}{3N^2 \langle h^2 \rangle_0 a^2}$.

При достаточно больших G , но меньших G^* , решение уравнения (10) может быть представлено в виде ряда по $G\tau_0$

$$W = G\tau_0 [1 + \kappa(G\tau_0)^2 + 3\kappa^2(G\tau_0)^4 + \dots]$$

Зависимость $W(G)$ при больших значениях G в отличие от системы невзаимодействующих цепей оказывается нелинейной.

Величина критического градиента G^* существенно зависит от максимального времени релаксации цепи τ_0 , так как параметром, контролирующим растяжение и разворачивание цепей, является безразмерная величина $G\tau_0$. Для разбавленных растворов возможны четыре различные зависимости τ_0 от степени полимеризации N , связанные с качеством растворителя и гидродинамической протекаемостью цепей [8]

$$\tau_0 \sim N^2 \quad (\text{theta-растворитель, "протекаемые цепи"})$$

$$\tau_0 \sim N^{1.5} \quad (\text{theta-растворитель, "непротекаемые цепи"})$$

$$\tau_0 \sim N^{2.2} \quad (\text{хороший растворитель, "протекаемые цепи"})$$

$$\tau_0 \sim N^{1.8} \quad (\text{хороший растворитель, "непротекаемые цепи"})$$

В концентрированных растворах цепи идеальные (даже в хороших растворителях) и «протекаемые». В этом случае движение достаточно длинных цепей происходит по рептационному механизму [8] и $\tau_0 \sim N^3$.

Применяя рассмотренную выше модель со слабым ориентационным межцепенным взаимодействием для потока с продольным градиентом скорости g , получаем, что условие критического разворачивания цепей изменяется весьма слабо по сравнению с аналогичным условием (1) для невзаимодействующих цепей

$$g^* \tau_0 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \kappa + O(\kappa^2)$$

Таким образом, эффект ориентационных межцепенных взаимодействий в потоке с продольным градиентом скорости сравнительно слаб. В то же время учет этих взаимодействий для макромолекул в сдвиговом потоке приводит к тому, что появляется «критический» градиент, определяемый формулой (11), при достижении которого цепи теряют термодинамическую устойчивость и переходят из клубкообразного в сильно вытянутое состояние,— эффект, отсутствующий для невзаимодействующих цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 9.
2. Куличигин С. Г., Малкин А. Я. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 91.
3. Lumley J. L. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, № 1, p. 263.
4. Hoyt J. W. J. Basic Engng, 1972, v. 94, № 2, p. 258.
5. Peterlin A. Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, № 1—4, p. 563.
6. Peterlin A. Advances in Macromolec. Chem., 1968, v. 1, p. 225.
7. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 12, p. 5030.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1932.
9. Farrel C. J., Keller A., Miles M. J., Pope D. P. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1292.
10. Miles M. J., Keller A. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1295.

11. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967.
12. Бородин И. П., Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1353.
13. Jarry J. P., Monnerie L. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 316.
14. Doi M. J. Polymer Sci. Polymer Phys., 1981, v. 19, № 2, p. 229.
15. Doi M., Edwards S. F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 10, p. 1789.
16. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572.
17. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1983

CRITICAL UNFOLDING OF MAROMOLECULES IN A SHEAR
FLOW WITH INTERMOLECULAR ORIENTATIONAL INTERACTIONS

Gotlib Yu. Ya., Rystov A. V.

S u m m a r y

Hydrodynamic behaviour of flexible polymers in solutions of moderate concentration in a shear flow has been studied. For the description of intermolecular orientational interactions the phenomenological approach of molecular average field was used. The dependences of chain dimensions and components of the birefringence tensor on the rate of shear were calculated. In the shear flow the «critical» unfolding was shown to be possible resulting in transition from coil to strongly elongated state. The conditions of this transition were determined.