

УДК 541.64 : 539(2+3)

**МНОГОСЕГМЕНТНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ БОЛЬШИХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ.
ЛОКАЛЬНЫЕ И ГЛОБАЛЬНЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Готлиб Ю. Я., Карпов Е. А., Медведев Г. А.

На многосегментной модели полимерной цепи, учитывающей конечную растяжимость ее сегментов, проведен анализ разворачивания и ориентации цепных макромолекул в сильных гидродинамических полях. Получено аналитическое решение для зависимостей, характеризующих ориентацию цепи как целого и ее жестких элементов, а также растяжение цепи, от градиента скорости деформации. Найдена связь между ориентацией сегментов, проявляющейся в экспериментах по двулучепреломлению в потоке, и растяжением цепи как целого. Теория приводит к резкому переходу клубок – вытянутая цепь даже при отсутствии эффекта увеличения трения за счет ослабления гидродинамических взаимодействий, присущих разбавленным растворам. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Анализ разворачивания и ориентации цепных макромолекул в сильных гидродинамических полях требует учета конечной растяжимости сегментов цепи. До настоящего времени наиболее подробно было изучено поведение простейшей гантельной динамической модели цепи с конечной растяжимостью (ЦКР) [1, 2]. В модели ЦКР вводилась лишь одна внутренняя деформационная координата, что исключало возможность сопоставления глобальных ориентационных и деформационных свойств цепи как целого (вектора длины цепи h) и локальных свойств (выделенного элемента цепи), проявляющихся, например, в ДЛП. Обычные решаемые многосегментные вязкоупругие модели (Каргина – Слонимского – Рауза) не учитывают конечной растяжимости отдельных элементов, которая существенна в сильных полях. Динамическая модель многосегментной цепи, состоящей из абсолютно жестких элементов, не допускает конструктивного аналитического решения.

В настоящей работе предлагается модифицированная вязкоупругая динамическая модель для описания поведения полимерной цепи в сильных полях.

Модель. Ограничимся исследованием равновесного распределения цепей полимера в стационарном потоке. Рассмотрим поведение протекающей цепи в продольном гидродинамическом поле скоростей, которое в проекциях на декартовы оси имеет вид

$$v_x = Gx, \quad v_y = -\frac{1}{2}Gy, \quad v_z = -\frac{1}{2}Gz \quad (1)$$

Здесь G – постоянная продольная компонента градиента скорости потока, называемая в дальнейшем просто градиентом. Реальные условия, при которых осуществляется подобное поле скоростей, подробно обсуждались в литературе [3, 4]. В предлагаемой модифицированной модели гауссовых субцепей (ММГС) вводится дополнительное условие фиксации среднеквадратичных размеров квазиупругих элементов цепи (фиксация в среднем)

$$\langle (\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j)^2 \rangle = \langle u_j^2 + v_j^2 + w_j^2 \rangle = l^2, \quad (2)$$

где l — постоянная, имеющая смысл длины элемента; $u_j = x_{j+1} - x_j$, $v_j = y_{j+1} - y_j$, $w_j = z_{j+1} - z_j$ — проекции j -й субцепи на оси лабораторной системы координат; x_j , y_j , z_j — компоненты вектора r_j , отвечающего j -му центру вязкого сопротивления; $\langle \cdot \rangle$ означает усреднение с равновесной функцией распределения $Z \exp(-U/k_B T)$. Здесь U — эффективная потенциальная энергия цепи в потоке, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, Z — константа нормировки.

В силу условия (2) силовая константа K , определяющая квазиупругий потенциал реакции связей для центров вязкого сопротивления, оказывается зависящей от внешнего поля. Эффективная потенциальная энергия цепи в продольном гидродинамическом поле (1)

$$U = \frac{1}{2} K(G) \sum_{j=1}^N (u_j^2 + v_j^2 + w_j^2) + \frac{1}{2} G \xi \sum_{j=1}^N \left(x_j^2 - \frac{1}{2} y_j^2 - \frac{1}{2} z_j^2 \right),$$

диссипативная функция

$$R = \frac{1}{2} \xi \sum_{j=1}^N (\dot{x}_j^2 + \dot{y}_j^2 + \dot{z}_j^2),$$

где N — число элементов (субцепей), ξ — коэффициент трения центра вязкого сопротивления.

Для цепи из N элементов условие (2) приводит к N независимым уравнениям и, соответственно, к N силовым постоянным $K_j(G)$. Для длинной цепи используется более простое условие, заключающееся в дополнительном усреднении по всем элементам цепи

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\langle u_j^2 + v_j^2 + w_j^2 \rangle) = l^2, \quad (3)$$

что приводит к единственной усредненной силовой постоянной $K(G)$. Вычисления с помощью эффективной потенциальной энергии U для длинной $N \gg 1$ цепи проводятся путем перехода к нормальным координатам [5]. Для усредненных по цепи средних квадратов проекций элементов получаются выражения

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= \frac{k_B T}{K} \left[1 + \frac{1}{\pi} \left(\frac{4K}{\xi G} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \ln \frac{1 - \frac{2N}{\pi} \left(\frac{4K}{\xi G} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}}}{1 + \frac{2N}{\pi} \left(\frac{4K}{\xi G} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}}} + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \\ \langle v^2 \rangle &= \langle w^2 \rangle = \frac{k_B T}{K} \left[1 - \left(\frac{8K}{\xi G} + 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{\pi}{2N} \left(\frac{8K}{\xi G} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \end{aligned}$$

Их подстановка в уравнение (3) дает трансцендентное уравнение на функцию $K(G)$

$$F(N, K, G) = l^2 \quad (4)$$

При его решении используется метод итераций. В дальнейших расчетах для вычисления асимптотических выражений (при больших N и G) мы ограничивались первой итерацией.

Глобальная и локальная ориентация цепи в продольном поле. Основными величинами, характеризующими глобальные ориентационно-деформационные свойства, т. е. ориентацию и деформацию цепи как целого в потоке, являются значения $\langle h_x^2 \rangle$, $\langle h_y^2 \rangle$, $\langle h_z^2 \rangle$, где h_x , h_y , h_z — проекции вектора длины цепи. Растворение цепи характеризуется относительной степенью вытянутости

$$\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2} / Nl \quad (5)$$

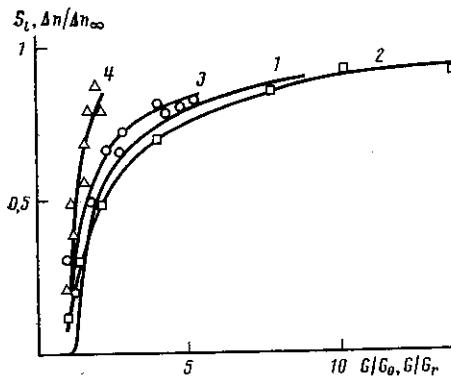


Рис. 1

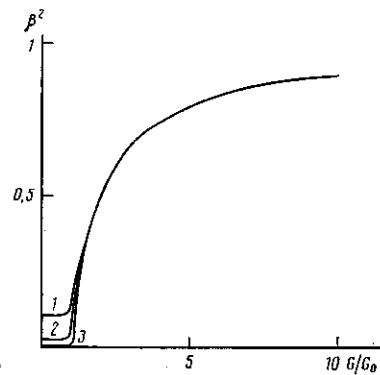


Рис. 2

Рис. 1. Теоретическая зависимость степени локального порядка S_l для модели ММГС ($N > 100$) от относительного градиента G/G_0 (1) и экспериментальные зависимости $\Delta n / \Delta n_\infty = S_l$ от относительного градиента G/G_r для растворов ПС с $M \cdot 10^{-8} = 4,2$ (2); 2,07 (3) и 1,1 (4)

Рис. 2. Зависимость относительной степени вытянутости β^2 от относительного градиента G/G_0 для модели МГС для цепей с $N=10$ (1), 50 (2) и 250 (3)

Глобальной характеристикой относительной анизотропии ориентации цепи как целого является величина

$$S_m = [\langle h_x^2 \rangle - (\langle h_y^2 \rangle + \langle h_z^2 \rangle)/2] / \langle h^2 \rangle \quad (6)$$

Соответственно, естественной мерой локальной анизотропии ориентации или тензорной степени локального порядка, наводимой в макромолекуле полем потока, будет величина

$$S_l = [\langle u^2 \rangle - (\langle v^2 \rangle + \langle w^2 \rangle)/2] / l^2 \quad (7)$$

Величины, входящие в уравнение (6), вычисляются с использованием упомянутых выше нормальных координат [5] и выражения для $K(G)$.

$$\begin{aligned} \langle h_x^2 \rangle &= \frac{4k_B T}{\zeta G} \frac{t^2}{1+t^2} \left[\frac{1}{\pi t} \ln \frac{1+2Nt/\pi}{1-2Nt/\pi} - 1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \\ \langle h_y^2 \rangle &= \langle h_z^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\zeta G} \frac{t^2}{1+t^2} \left[(3+2/t^2)^{1/2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\pi (3+2/t^2)^{1/2}/2N \right) \right) - \right. \\ &\quad \left. - 1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \end{aligned}$$

Здесь параметр $t = (4K/\zeta G - 1)^{1/2}$ находится из решения уравнения (4).

Степень растяжения β и характеристики анизотропии S_m и S_l являются функциями от параметра G/G_0 (относительный градиент), где $G_0 = 3\pi^2 k_B T / N^2 l^2 \zeta = 1/\tau_m$ — максимальное время релаксации цепи [6].

При малых G/G_0

$$\beta^2 = \frac{1}{N} \left(1 + \frac{1}{10} (G/G_0)^2 + \dots \right) \quad (8)$$

$$S_m = \frac{1}{6} G/G_0 + \frac{1}{20} (G/G_0)^2 + \dots$$

$$S_l = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{2} G/G_0 + \frac{1}{6} (G/G_0)^2 + \dots \right)$$

В области больших градиентов $G/G_0 \gg 1$ (рис. 1, 2) в первом порядке по $(G/G_0)^{-1}$

$$\begin{aligned} \beta^2 &= 1 - (G/G_0)^{-1}, \quad S_m = 1 \\ S_l &= 1 - (G/G_0)^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

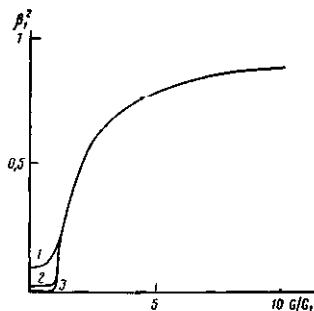


Рис. 3

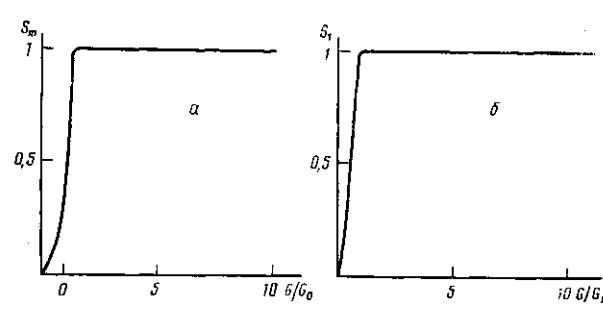


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной степени вытянутости β_1^2 от относительного градиента G/G_1 для модели ЦКР с параметрами, соответствующими модели ММГС с $N=10$ (1), 50 (2) и 250 (3)

Рис. 4. Зависимость глобальной относительной анизотропии ориентации цепи S_m для модели ММГС от относительного градиента G/G_0 (а) и S_1 для модели ЦКР от относительного градиента G/G_1 (б)

Оценка глобальной растяжимости и степени ориентации цепи на модели ЦКР. Для выявления роли внутренних степеней свободы проведено сравнение предлагаемой модели с моделью ЦКР [1] с одной внутренней степенью свободы, отвечающей наиболее крупномасштабной внутренней нормальной моде для многосегментной модели. Модель ЦКР представляет собой два центра вязкого сопротивления, взаимодействующие с силой $F(R)=K_0 R/(1-(R/R_{\max})^2)$, где R — расстояние между ними, K_0 и R_{\max} — параметры. При сопоставлении с моделью ММГС R отождествляется с вектором длины цепи h , а $K_0=3k_B T/Nl^2$. Для модели ЦКР получены β_1^2 и S_1 , аналогичные β^2 (5) и S_m (6). В области $G/G_1 < 1$ (рис. 3 и 4, б)

$$S_1 = \frac{1}{2} G/G_1 + \frac{3}{4} (G/G_1)^2 + \dots \quad (10)$$

$$\beta_1^2 = \frac{1}{N} \left(1 + \frac{1}{2} (G/G_1)^2 + \dots \right)$$

соответственно, для $G/G_1 > 1$

$$S_1 = 1, \quad \beta_1^2 = 1 - (G/G_1)^{-1}, \quad (11)$$

где $G_1 = \frac{2K_0}{\zeta} = \frac{1}{\tau}$ является обратным временем релаксации для единственной моды модели ЦКР.

Сопоставление различных динамических моделей. Ориентация на растяжение. На рис. 1–4 представлены зависимости величин $S_1(G/G_0)$, $S_m(G/G_0)$, $\beta^2(G/G_0)$, $S_1(G/G_1)$, $\beta_1^2(G/G_1)$ (8)–(11), где G и G_1 имеют смысл «критических» градиентов, при которых начинается сильное разворачивание цепи для рассматриваемых моделей. Величины S_1 , β^2 , β_1^2 , характеризующие соответственно локальную ориентацию (для модели ММГС) и растяжение цепи как целого для обеих моделей, при закритических значениях градиента практически совпадают и отличаются друг от друга лишь на начальных участках кривых. Так как в последнем случае они являются малыми (порядка $1/N$) по сравнению с их закритическими значениями, разница заметна лишь для коротких цепей с $N < 100$. Величины S_1 и S_m , характеризующие глобальную ориентацию в обеих моделях, также совпадают при закритических значениях градиента и мало отличаются от единицы, что свидетельствует о полной ориентации вытянутых цепей вдоль направления потока, но различаются при докритических значениях. Различие в поведении S_m и S_1 в области критических G ,

вероятно, является следствием того, что модель ММГС многочастичная в отличие от модели ЦКР.

На рис. 1 приведены данные, полученные Бресткиным, Френкелем и др. [5]. Для цепей с различными молекулярными массами представлена зависимость измеренной разности показателей преломления Δn в эффекте ДЛП, отнесенной к максимально возможной Δn_∞ [8], от относительно градиента G/G_r . (G_r — критический градиент, определяемый экстраполяцией зависимости $\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty}$ (G) в нуль.) Максимально возможная разность

показателей преломления Δn_∞ осуществляется в том случае, когда все сегменты ориентированы строго по полю, что отвечает $S_l=1$. Экспериментальные результаты можно непосредственно сравнить с теоретическими, поскольку $\Delta n \sim S_l$ [5] и, следовательно, $\Delta n/\Delta n_\infty = S_l$. Заметим, однако, что приведенные экспериментальные данные относятся к растворам небольших концентраций, где еще существенны гидродинамические взаимодействия. Это обстоятельство, вероятно, и является причиной различного хода зависимости $\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty}$ (G/G_r) (рис. 1, кривые 2—4) для растворов макромолекул с различными молекулярными массами в отличие от теоретической зависимости $S_l(G/G_0)$ (рис. 1, кривая 1), единой в критической области ($G/G_0 > 1$) для цепей с разным количеством сегментов, а значит — для макромолекул с различными молекулярными массами. Учет гидродинамического взаимодействия в рамках предложенной модели требует отдельного рассмотрения.

Как следует из работ де Женна, учет ослабления гидродинамических взаимодействий и, соответственно, увеличения трения при растяжении цепи ведет к еще более резкому переходу свернутый клубок — вытянутая цепь, который становится переходом первого рода. Однако из приведенных выше данных следует, что и при отсутствии гидродинамических взаимодействий (т. е. в достаточно концентрированных системах) переход для цепей большой молекулярной массы достаточно резкий, имитирующий переход первого рода.

Из выражений (9) и рис. 1, 2 следует, что глобальная деформация цепи в продольном поле при больших градиентах скорости определяется преимущественно главной релаксационной модой. Локальная ориентация S_l практически задается той же главной модой, в силу чего S_l и β^2 для цепей с большим числом сегментов ($N > 100$) совпадают в широком интервале G (рис. 1, 2). Этот вывод является важным, поскольку в экспериментах по ДЛП [3, 4, 7] непосредственно наблюдается $S_l = \Delta n / \Delta n_\infty$, а для изучения механических свойств цепи, конформационной структуры раствора или расплава зачастую наибольший интерес представляет растяжение цепи как целого β . Полученный в настоящей работе результат позволяет судить о деформации цепи по наблюдаемому эффекту ДЛП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F. Dynamics of Polymeric Liquids. V. 2. N. Y., 1977. P. 495.
2. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
3. Frank F. C., Keller A., Mackly M. R. // Polymer. 1972. V. 12. P. 467.
4. Pope D. P., Keller A. // Colloid Polymer Sci. 1977. V. 255. P. 633.
5. Зимм Б. // Физика полимеров/Под ред. Волькенштейна М. В. М., 1960. С. 379.
6. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. С. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 52.
7. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
8. Peterlin A. // Pure Appl. Chem. 1966. V. 12. № 4. P. 563.

MULTISEGMENTAL DYNAMIC MODEL OF A POLYMER CHAIN
FOR HIGH GRADIENTS OF THE STRAIN RATE
IN THE LONGITUDINAL HYDRODYNAMIC FIELD.
LOCAL AND GLOBAL ORIENTATIONAL PROPERTIES

Gotlib Yu. Ya., Karpov Ye. A., Medvedev G. A.

S u m m a r y

For the multisegmental model of the polymer chain taking into account the finite tension capacity of its segments the unfolding and orientation of chain macromolecules in strong hydrodynamic fields have been analysed. The analytical solution for dependences characterizing orientation of a chain as a whole and of its rigid elements and chain elongation in the gradient of the strain rate was derived. The relation between orientation of segments manifested in the birefringence experiments and stretching of a chain as a whole was found. The theory predicted the sharp coil - elongated chain transition even in the absence of the friction increase effect as a result of weakening of hydrodynamic interactions characteristic for dilute solutions. The comparison with experimental data was made.