

УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

**ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ  
В ПРОЦЕССЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ В РАЗБАВЛЕННОМ  
РАСТВОРЕ**

Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И.

Рассмотрено изменение гидродинамического взаимодействия сегментов макромолекулы в продольном поле при переходе от клубка к распрямленной цепи. Максимальное возрастание коэффициента трения цепи пропорционально в  $\theta$ -растворителе  $\sqrt{N}/\ln N$  ( $N$  — число сегментов). Показано существенное влияние логарифмической поправки на кинетические закономерности разворачивания макромолекул с  $N \sim 10^4$ .

В последнее время интенсивно исследуют воздействие на макромолекулы сильных гидродинамических полей, при котором полимерные цепи переходят в практически полностью развернутое состояние [1, 2]. Эти исследования полезны при решении вопросов, связанных с волокнообразованием [3], проблемами гашения турбулентности малыми полимерными добавками [4] и т. д. Разворачивание макромолекул сопровождается существенным изменением гидродинамического взаимодействия сегментов, если процесс идет в разбавленном или умеренно концентрированном растворе. Как было показано де Женном [5], эти изменения обусловливают возможность осуществления фазового перехода первого рода клубок — развернутая цепь. Поскольку стационарное развернутое состояние макромолекулы в гидродинамическом поле неравновесно и требует непрерывного подвода энергии, этот переход следует относить к классу динамических фазовых переходов, рассматриваемых в теории диссипативных систем [6].

В работе [5] была использована двухчастичная гантельная модель; коэффициент трения каждого шара считался зависящим от расстояния между концами моделируемой цепи. Этот коэффициент соответствовал среднему коэффициенту трения половины макромолекулы. Де Жени рассматривал разворачивание полимерной цепи как переход от состояния зиммовского непротекаемого клубка к состоянию протекаемого раузовского клубка. Тем самым учет изменений гидродинамического взаимодействия сегментов проводился фактически в предположении изотропной деформации макромолекулы в силовом поле. Поскольку для непротекаемого клубка как целого в  $\theta$ -растворителе коэффициент трения  $\sim \sqrt{N}$ , а для протекаемого  $\sim N$ , такая оценка дала увеличение коэффициента трения половины макромолекулы при ее полном разворачивании в  $\sqrt{N}$  раз ( $N$  — количество сегментов цепи). Эти же соображения были положены в основу работ [7—9], где анализировалась кинетика разворачивания гибких макромолекул в продольном гидродинамическом поле. В действительности при выпрямлении цепи в потоке она приобретает форму цилиндра, для которого коэффициент трения  $\sim N/\ln N$  [10], соответственно изменение коэффициента трения половины цепи при переходе ее от состояния гауссова клубка к выпрямленному цилинду пропорционально не  $\sqrt{N}$ , а  $\sqrt{N}/\ln N$ , причем при  $N \sim 10^4$  и выше вклад логарифмической поправки должен быть достаточно большим.

В настоящей работе рассматриваются изменения коэффициента трения гибкой линейной макромолекулы в  $\theta$ -растворителе, растягиваемой в осесимметричном продольном гидродинамическом поле. Учитываются измене-

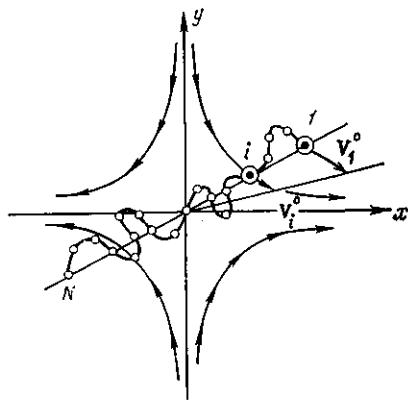


Рис. 1

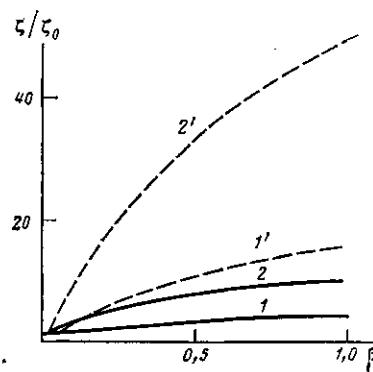


Рис. 2

Рис. 1. Модель полимерной цепи, состоящей из  $N$  центров вязкого сопротивления. Тонкие линии показывают направление движения растворителя относительно макромолекулы

Рис. 2. Зависимости  $\zeta/\zeta_0$  от  $\beta$ , соответствующие формулям (10) (1, 2) и (11) (1', 2');  $N=10^3$  (1, 1') и  $10^4$  (2, 2')

ния анизотропии цепи и распределения расстояний между центрами ее вязких сопротивлений при переходе от состояния клубка к цилиндру. Кроме того, анализируются кинетические закономерности разворачивания макромолекул.

**Зависимость коэффициента трения от развернутости цепи.** Для оценки изменений гидродинамического взаимодействия сегментов будем следовать методу, развитому Петерлином [11] при анализе градиентной зависимости вязкости разбавленного полимерного раствора в куэттовском поле. Будем использовать модель гибкой цепи, состоящей из  $N$  одинаковых центров вязкого сопротивления — сегментов, каждый из которых характеризуется коэффициентом трения  $\zeta_c$ . В рассматриваемом гидродинамическом поле средняя скорость обтекания растворителем  $i$ -го центра может быть записана как

$$V_i^0 = V_1^0 \left[ 1 - \frac{2(i-1)}{N-1} \right], \quad (1)$$

где верхний индекс «0» при  $V$  означает, что экранирующее влияние других центров не принято во внимание;  $V_1^0$  — скорость обтекания первого центра (рис. 1). При наличии гидродинамических взаимодействий  $v$ -я составляющая скорости обтекания равна [10]

$$V_{iv} = V_{iv}^0 + \sum_{j=1}^N \sum_{\mu=1}^3 \Omega_{ij\mu v} F_{j\mu} \quad (2)$$

Здесь  $\Omega_{ij\mu v}$  — тензор Озенна;  $F_{j\mu}$  — составляющая силы, действующей со стороны растворителя на  $j$ -й центр; латинские буквы нумеруют центры, а греческие — координатные оси декартовой системы. Будем использовать усредненный тензор Озенна [12, 13]

$$\langle \Omega_{ij\mu v} \rangle = \bar{\Omega}_{ij} = \frac{(1 - \delta_{ij})}{6\pi\eta_0} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \delta_{\mu v} \quad (3)$$

и полагать [10, с. 182; 11], что

$$F_j = \zeta_c V_j^0 = \zeta_{\text{eff}} V_j \quad (4)$$

Здесь  $\delta_{lm}$  — символ Кронекера;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle$  — усредненное по всем возможным конформациям цепи значение модуля вектора  $r_{ij}$ , соединяющего  $i$ -й и  $j$ -й центры;  $\zeta_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент трения, который будем считать одинаковым для всех центров. Комбини-

руя формулы (1)–(4), находим

$$\zeta_c V_i = \zeta_{\phi} V_i + \frac{\zeta_0}{6\pi\eta_0} \sum_{j=1}^N \zeta_{\phi} V_j \left[ 1 - \frac{2(i-1)}{N-1} \right] \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle (1 - \delta_{ij}) \quad (5)$$

Усреднение по  $i$  (от 1 до  $(N+1)/2$ ) с учетом того, что  $\langle V_i \rangle = V_i/2$ , дает

$$\zeta_{\phi} = \zeta_c \left[ 1 + \frac{2b}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{(N+1)/2} \sum_{j=1}^N' (N+1-2j) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \right]^{-1}, \quad (6)$$

где  $b = \zeta_c / 3\pi\eta_0$  – гидродинамический диаметр центра, который для макромолекул гибкоцепных полимеров равен длине сегмента  $A$ . Учитывая, что при  $N \gg 1$  член с двойной суммой значительно превосходит единицу, получаем

$$\frac{\zeta_{\phi}}{\zeta_c} = \left[ \frac{2A}{N^2} \sum_{i=1}^{(N+1)/2} \sum_{j=1}^N' (N+1-2j) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \right]^{-1} \quad (7)$$

Коэффициент трения шара гантели, моделирующей полимерную цепь,

$$\zeta \sim \zeta_{\phi} N \quad (8)$$

Следует отметить, что использование усредненного тензора Озенна предполагает сферически симметричное распределение ориентаций векторов  $r_{ij}$  в лабораторной системе отсчета, хотя само распределение  $r_{ij}$  отвечает вытянутой конформации цепи. Это предположение некорректно для больших степеней развернутости макромолекул, достигаемых в продольном гидродинамическом поле. Здесь векторы  $r_{ij}$  при  $|i-j| \gg 1$  ориентируются практически параллельно главному направлению растяжения поля, и это несколько снижает возмущение потока растворителя вблизи макромолекулы. Однако для случая предельно развернутых цепей легко показать, что преобразование указанными ориентационными эффектами увеличивает значение  $\zeta_{\phi}$  не более чем в 1,5 раза за счет факторов вида  $1 + \cos^2 \theta_{ij}$ . Здесь  $\theta_{ij}$  – угол между  $r_{ij}$  и осью симметрии гидродинамического поля. Ввиду недостаточно высокой точности расчета  $\zeta_{\phi}$  рассмотренным методом эту поправку не вводили.

Перейдем к оценке  $\zeta$  в случае произвольной степени развернутости макромолекулы, которую будем определять как  $\beta = |\mathbf{h}|/L$ , где  $\mathbf{h}$  – вектор, соединяющий концы цепи;  $L$  – ее контурная длина. Для расчета величины  $\langle 1/r_{ij} \rangle$  применим простую аппроксимационную формулу

$$\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1-\xi} \frac{1}{A|i-j|^{\xi}}, \quad (9)$$

где  $\xi = 1 + (\ln \beta / \ln N)$ . При  $\beta = \beta_0 = N^{-1/2}$  (что соответствует степени развернутости недеформированной полимерной цепи)  $\xi = 0,5$ , и формула (9) описывает зависимость  $\langle 1/r_{ij} \rangle$  от  $|i-j|$  для гауссовых клубков в  $\theta$ -растворителе [10]. В случае предельно развернутой цепи  $\beta = 1$ ,  $\xi = 1$  и формула (9) дает зависимость  $\langle 1/r_{ij} \rangle$  от  $|i-j|$  для прямолинейной последовательности центров [10]. Используя уравнения (7)–(9), нетрудно найти зависимость  $\zeta$  от  $\beta$ . Проведенные нами расчеты показали, что эта зависимость при  $N > 100$  достаточно хорошо аппроксимируется функцией

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{\sqrt{N}}{\ln N} \frac{(1+\beta)}{2} - Be^{-\xi\beta} \quad (10)$$

Здесь  $B = \left[ \frac{\sqrt{N}}{\ln N} \frac{(1+\beta_0)}{2} - 1 \right] e^{\xi\beta_0}$ ;  $\zeta_0$  – коэффициент трения шара гантели при  $\beta = \beta_0$ .

Найденную зависимость коэффициента трения от степени развернутости цепи иллюстрирует рис. 2, где приведены кривые  $\zeta/\zeta_0$  от  $\beta$ , рассчитанные для  $N = 10^3$  и  $10^4$ . Здесь же для сравнения даны результаты расче-

та  $\xi/\xi_0$  от  $\beta$  по уравнению, использованному де Женном [5]

$$\xi = \frac{\zeta_R}{1 + (u/\beta)}, \quad (11)$$

в котором  $\zeta_R \sim N$  — коэффициент трения шара гантели, моделирующей рузвовскую цепь;  $u$  — величина порядка единицы. Представленные кривые показывают, что интервал изменений  $\xi/\xi_0$  для найденной нами зависимости (от 1 до  $\sqrt{N}/\ln N$ ) значительно ниже, чем для модели де Женна (от 1 до  $\sqrt{N}/2$ ); форма кривых  $\xi$  от  $\beta$  в обоих случаях при равных  $N$  примерно одинакова.

**Кинетика разворачивания макромолекул в продольном гидродинамическом поле.** Найденная зависимость  $\xi(\beta)$  была применена для анализа критических условий перехода клубок — развернутая цепь, а также для анализа кинетики этого перехода. Полученные результаты сравнивали с теми, к каким приводит более сильная зависимость  $\xi(\beta)$ , использованная в работе [5].

Анализ проведен в рамках приближения Петерлина — де Женна [5, 14], согласно которому скорости изменений средних квадратов проекций вектора  $h$  на главные направления деформации продольного гидродинамического поля определяются как (ср. с результатами работы [8])

$$\frac{\partial \langle h_\mu^2 \rangle}{\partial (t/\tau)} = \langle h_\mu^2 \rangle_0 - [1 - 2G_{\mu\mu}\tau] \langle h_\mu^2 \rangle, \quad \mu = 1, 2, 3 \quad (12)$$

Здесь  $t$  — время;

$$\tau = \tau_0 \frac{\zeta}{\zeta_0 E}, \quad (13)$$

где  $\tau$ ,  $\zeta$  и  $E$  — время релаксации гантельной модели, ее коэффициент трения и параметр, учитывающий непостоянство модуля упругой силы; значения этих величин соответствуют средней степени развернутости  $\beta$  макромолекул в рассматриваемый момент времени  $t$ ;  $\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2}/L$ ;  $\tau_0$  — время релаксации слабо деформированной гантели [13];

$$\tau_0 = \frac{\zeta_0 \langle h^2 \rangle_0}{12kT} \quad (14)$$

Здесь  $\zeta$  и  $\langle h^2 \rangle_0$  — коэффициент трения и средний квадрат  $h$  в начальный момент времени;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $\langle h_\mu^2 \rangle_0 = \frac{\langle h^2 \rangle_0}{3}$ ;  $G_{11} = g$  и  $G_{22} = G_{33} = -g/2$  — ненулевые компоненты симметричного тензора градиентов скорости в системе отсчета, совпадающей с главными осями продольного поля;  $g$  — параметр, характеризующий скорость деформации раствора (градиент скорости). При проведении расчетов зависимость  $E$  от  $\beta$  [14]

$$E = [L^{-1}(\beta)] / (3\beta) \quad (15)$$

аппроксимировали формулой

$$E = 1 + \frac{\beta^2}{3(1 - \beta)}, \quad (16)$$

( $L^{-1}$  — обратная функция Ланжевена).

Если гидродинамическое поле действует на макромолекулы достаточно долго, и достигнуто стационарное состояние, то  $\partial \langle h_\mu^2 \rangle / \partial t = 0$ . Тогда из уравнений (12) следует зависимость  $\beta$  от  $g$  [14]

$$\bar{\beta} = \left[ \frac{1 - g\tau}{N(1 - 2g\tau)(1 + g\tau)} \right]^{1/2}, \quad (17)$$

которая и была использована для анализа критических условий перехода макромолекул в развернутое состояние.

Результаты расчетов средней степени развернутости цепей  $\bar{\beta}$  от безразмерной скорости деформации  $g\tau_0$  представлены на рис. 3. Расчет про-

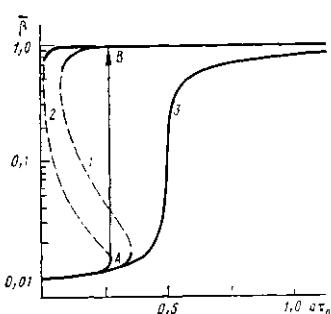


Рис. 3

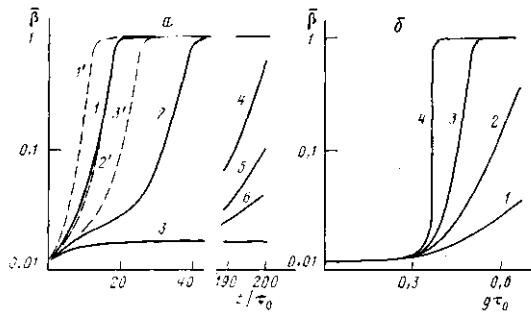


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\bar{\beta}$  от  $g\tau_0$ , рассчитанная по уравнению (17) для найденной функции  $\zeta(\beta)$  (1), по де Женну (2) и по Петерлину [14] (3)

Рис. 4. Кинетика разворачивания макромолекул: а – зависимость  $\bar{\beta}$  от  $t/\tau_0$  при  $g\tau_0=const$  для функции  $\zeta(\beta)$ , определяемой уравнениями (10) (1–6) и (11) ( $1'-6'$ ). Значения безразмерной скорости деформации  $g\tau_0=0,5$  (1,  $1'$ ); 0,4 (2,  $2'$ ); 0,35 (3,  $3'$ ); 0,3632 (4); 0,3631 (5) и 0,3630 (6); б – зависимость  $\bar{\beta}$  от  $g\tau_0$  при  $t=const$  для функции  $\zeta(\beta)$ , определяемой уравнением (10),  $t/\tau_0=5$  (1), 10 (2), 20 (3) и 200 (4)

веден для зависимостей  $\zeta(\beta)$ , определяемых уравнениями (10) и (11), а также для случая  $\zeta=\zeta_0=const$ , но  $E\neq const$ . Во всех случаях полагали  $N=10^4$ . Видно, что функция  $\zeta(\beta)$ , использованной де Женном, соответствует S-образная форма зависимости  $\bar{\beta}$  от  $g\tau_0$ . Штриховой участок кривой отвечает цепям, находящимся в метастабильном состоянии. Фаза развернутых цепей ( $\beta \geq 0,56$ ) может появиться при  $g\tau_0=0,017$ ; фаза слабодеформированных цепей становится неустойчивой при  $g\tau_0=0,28$ . Этим критическим условиям соответствует  $d\beta/dg=0$ . По де Женну, переход в развернутое состояние идет по стрелке АВ, поскольку левее от нее этому переходу препятствует потенциальный барьер.

Кривая  $\bar{\beta}$  от  $g\tau_0$ , рассчитанная для найденной в настоящей работе зависимости  $\zeta$  от  $\beta$ , также имеет S-образную форму, что соответствует концепции динамического фазового перехода первого рода клубок – развернутая цепь. Однако фаза слабодеформированных цепей становится неустойчивой лишь по достижении  $g\tau_0$  значения 0,362. Критическое значение  $g\tau_0$  (равное 0,075), определяющее возможность появления фазы развернутых цепей, также смещается в область больших значений  $g\tau_0$  по сравнению с моделью де Женна. Это смещение обусловлено ослаблением зависимости  $\zeta$  от  $\beta$  при переходе от уравнения (11) к формуле (10). Если  $\zeta=const$ , то в окрестности  $g\tau_0=0,5$  виден плавный переход фазы слабодеформированных цепей в фазу развернутых (рис. 3). Этот процесс является динамическим фазовым переходом второго рода при  $N\rightarrow\infty$ .

Кинетические закономерности разворачивания макромолекул анализировали для случая, когда на макромолекулу, находящуюся в исходном недеформированном состоянии, начиная с  $t=0$ , действует растягивающее гидродинамическое поле с постоянным градиентом скорости  $g$ . Две зависимости  $\bar{\beta}$  от  $t$  для  $g\tau_0=const$  и  $\bar{\beta}$  от  $g\tau_0$  для  $t=const$  получали интегрированием уравнения (12) при начальном условии  $\beta=\beta_0=N^{-1/2}$  для  $t=0$ . Эту процедуру выполняли на мини-ЭВМ по формулам прямоугольников с шагом интегрирования  $\Delta t/\tau \leq 0,05$ .

Рост степени развернутости макромолекул во времени при различных значениях безразмерной скорости деформации  $g\tau_0$ , показан на рис. 4. Кривые, рассчитанные для предложенной зависимости  $\zeta(\beta)$ , демонстрируют возможность реализации двух ситуаций. Если  $g\tau_0 \leq 0,362$ , фаза слабодеформированных цепей устойчива, и по достижении некоторого значения  $\bar{\beta}$  дальнейшее увеличение развернутости цепей прекращается. При  $g\tau_0 > 0,362$ , как видно из рис. 4, а, происходит переход макромолекул в практически полностью развернутое состояние. Этот процесс протекает тем быстрее, чем выше  $g\tau_0$ . Но вблизи  $g\tau_0=0,362$  времена достижения развернутого состояния значительно превосходят  $\tau_0$ . Это явление аналогично за-

медлению релаксационных процессов в системах, претерпевающих термодинамический фазовый переход при приближении к критическому состоянию.

Аналогичные закономерности роста  $\beta$  во времени наблюдаются для более сильной зависимости  $\zeta(\beta)$ , использованной де Женином. Однако в данном случае критическое значение  $g\tau_0$  равно 0,28; поэтому при  $g\tau_0=0,35$  идет процесс полного разворачивания цепей (кривая 3'), которого нет в случае слабой зависимости  $\zeta(\beta)$  (кривая 3). Таким образом, в интервале значений  $g\tau_0=0,28-0,363$  закономерности разворачивания макромолекул, предсказываемые двумя анализируемыми моделями, резко различны. Различие наблюдается и при  $g\tau_0>0,362$ . Действительно, при  $g\tau_0=0,5$  времена достижения практически полностью развернутого состояния различаются в 1,5 раза. Это различие ослабляется при увеличении безразмерной скорости деформации. Для  $g\tau_0<0,28$  обе модели предсказывают незначительную деформацию макромолекул в продольном поле.

Зависимости степени развернутости макромолекул от безразмерной скорости деформации при различных временах воздействия гидродинамического поля представлены на рис. 4, б. Видно, что при относительно малых  $t$  скачкообразного изменения  $\beta$  в зависимости от  $g\tau_0$  не происходит. Чем меньше время воздействия поля на раствор, тем большая скорость деформации требуется для достижения развернутого состояния цепи. Однако, если  $t \gg \tau_0$ , зависимость  $\beta$  от  $g\tau_0$  вблизи критического значения  $g\tau_0$  становится очень сильной. Это демонстрирует рассчитанная для  $t/\tau_0=-200$  и  $N=10^4$  (кривая 4), участок которой в интервале  $\beta$  от 0,1 до 0,7 практически вертикален:  $\partial\beta/\partial(g\tau_0) \approx N$ . Но при уменьшении времени воздействия поля до  $t/\tau_0=20$  для того же значения  $N$  была получена значительно менее сильная зависимость от  $g\tau_0$  (кривая 3). Значит, для того чтобы переход клубок — развернутая цепь проявился как динамический фазовый переход первого рода, необходимы времена воздействия продольного гидродинамического поля, на два и более порядков превосходящие максимальное время релаксации макромолекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Keller A., Odell J. A. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
2. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // J. Polymer Bull. 1986. V. 15. № 2. P. 147.
3. Frenkel S. Ya. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 195.
4. Седов Л. И., Иссаевич В. А., Пилипенко В. Н. // Актуальные проблемы механики. М., 1984. С. 8.
5. De Gennes P. G. // J. Chem. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
6. Николис Г., Пригожин И. // Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979.
7. Phan-Thien N., Atkinson J. D., Tanner R. I. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1978. V. 3. P. 309.
8. Fuller G. G., Leal L. G. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1981. V. 8. № 3/4. P. 271.
9. Nollert M. V., Olbricht W. L. // Rheol. Acta. 1985. V. 24. № 1. P. 3.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
11. Peterlin A. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 6. P. 1799.
12. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Свеглов Ю. Е. // Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
13. Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F. // Dynamics of Polymer Liquids. V. II. N. Y., 1977.
14. Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1966. V. 4. № 4. P. 287.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4.XII.1987

#### CHANGE OF THE COEFFICIENT OF FRICTION OF A MACROMOLECULE IN THE COURSE OF UNFOLDING IN DILUTE SOLUTION

Brestkin Yu. V., Gotlib Yu. Ya., Klushin L. I.

#### Summary

The change of the hydrodynamic interaction of segments of a macromolecule in the longitudinal field in the course of the coil — straightened chain transition has been studied. The maximal increase of the coefficient of friction of a chain in the  $\theta$ -solvent is proportional to  $\sqrt{N}/\ln N$  ( $N$  is the number of segments). The essential effect of the logarithmic correction on kinetic regularities of unfolding of macromolecules having  $N \sim 10^4$  is shown.