

УДК 541(127+64) : 539.199

© 1990 г. Ю. Я. Готлиб, Л. И. Клужин

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАЗВОРАЧИВАНИИ
МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОТОКЕ С ПРОДОЛЬНЫМ
ГРАДИЕНТОМ СКОРОСТИ**

Рассмотрена кинетика вытягивания полимерных цепей в сильном продольном гидродинамическом поле, реализуемом в установке Франка – Келлера, для полуразбавленных растворов. Наблюдаемый в эксперименте двулучепреломляющий шнур появляется при величине градиента G' , большей критического значения. В отличие от критического значения величина G' близка к обратному времени релаксации полимерного клубка в растворе данной концентрации независимо от типа фазового перехода клубок – вытянутая цепь. Различие между указанными параметрами уменьшается с ростом объемной концентрации полимера в растворе.

Макромолекула, помещенная в растягивающий поток с продольным градиентом скорости, при увеличении градиента переходит из свернутого клубкообразного состояния в вытянутое. Стационарная функция распределения для расстояния между концами цепи изменяется, как в системах, претерпевающих фазовый переход. Переход клубок – вытянутая цепь исследовался экспериментально и обсуждался в работах [1–8] применительно к разбавленным растворам и был проанализирован для полимерных растворов различной концентрации в хорошем и в θ -растворителях [9]. При экспериментальном изучении разворачивания макромолекул в продольном потоке растягивающее гидродинамическое поле действует на клубок в течение ограниченного времени. Возникает вопрос: успевает ли при этом установиться стационарное распределение, или наблюдаемые в эксперименте конформации макромолекулы отвечают некоторому нестабильному состоянию? Это зависит от соотношения времени воздействия растягивающего поля и времени установления стационарного состояния, по-разному зависящих от градиента скорости потока.

Описание модели. Для исследования кинетических эффектов применим динамическую модель, использованную в работе [9]. Макромолекула в целом моделируется вязкоупругой гантелью, параметры которой (коэффициенты упругости K и трения ζ) оказываются зависящими от степени растяжения цепи и от концентрации раствора. Эффекты зацеплений в данной работе не рассматриваются.

В области достаточно больших растяжений можно учитывать лишь проекцию вектора длины цепи $h_x = x$ на направление потока [10] и рассматривать задачу как одномерную. Кинетика разворачивания в одномерном приближении описывается уравнением диффузии для функции распределения расстояний между концами гантели $\psi(x)$

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \left[\frac{\partial}{\partial x} \psi + \frac{1}{k_B T} (F_{el}(x) + F_{fr}(x)) \right] \quad (1)$$

Здесь $D = k_B T / \zeta$ – коэффициент диффузии гантели; $F_{el} = -Kx$ – сила упругости; $F_{fr} = \zeta Gx$ – сила трения, растягивающая гантель; G – величина градиента скорости; Gx – разность скоростей потока в точках, где находятся концы гантели.

Вид зависимости коэффициентов K и ζ от x и от объемной концентрации c был получен в работе [9] из рассмотрения простой «блобной» мо-

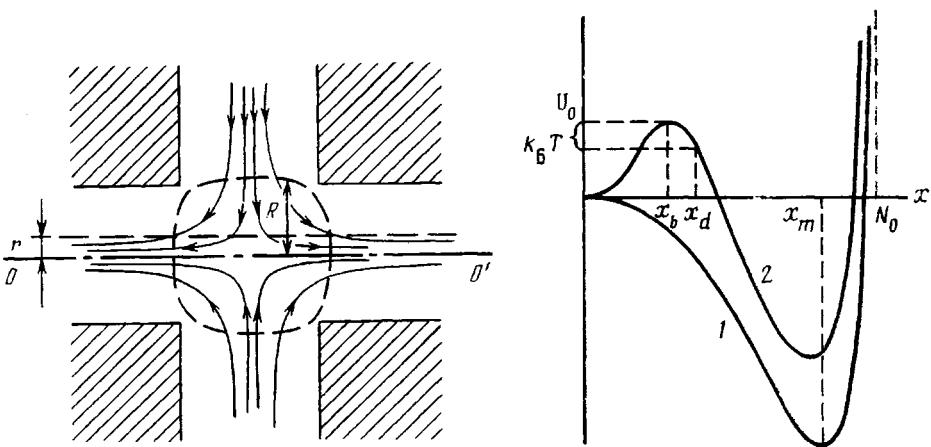


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Схема растягивающего потока в ячейке установки Франка – Каммера (разрез вдоль оси цилиндрической симметрии $O - O'$)

Рис. 2. Зависимость эффективного потенциала U от расстояния между концами цепи x при $G > G_{\text{кр}}$: 1 – цепь без гидродинамических взаимодействий, 2 – цепь с гидродинамическими взаимодействиями

дели цепи. В случае хорошего растворителя при $c > c^*$ (c^* – концентрация перекрывания полимерных клубков) цепь состоит из блобов размера $\xi \sim ac^{-\eta}$, a – размер сегмента. Цепь полагается термодинамически гибкой, т. е. длина сегмента равна его толщине. Блобы являются набухшими и непротекаемыми, но на масштабах, больших ξ , имеет место экранировка объемных и гидродинамических взаимодействий, и цепь становится гауссовой и протекаемой. Соответствующие радиусы экранировки считаются одинаковыми и равными ξ . В θ -растворителе при $c > c^*$ гидродинамические взаимодействия также экранируются на расстояниях, больших чем $\xi \sim ac^{-1}$, а объемные взаимодействия отсутствуют.

Коэффициенты упругости и трения протекаемой гауссовой цепи из блобов остаются постоянными при растяжении, пока размер цепи x не превысит величины $n_b \xi$, где n_b – число блобов. При дальнейшей деформации поведение коэффициентов K и ζ всей цепи полностью определяется деформационными свойствами отдельного блоба.

В работе [9] также были получены выражения для эффективного потенциала $U(x) = - \int_0^x (F_{el} + F_{fr}) dx$, определяющего стационарную функцию распределения

$$\psi_{st}(x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Для длинных цепей и не слишком высоких концентраций в определенном диапазоне значений градиента G потенциал имеет два минимума, отвечающих свернутому и вытянутому состояниям цепи. В критической точке глубины этих минимумов одинаковы и $G = G_{\text{кр}} \sim \tau_R^{-1}$, где $\tau_R \sim N^2$ – время релаксации свободно протекаемой (раузовской) цепи, N – число сегментов. При $G > G_{\text{кр}}$ устойчивым является вытянутое состояние цепи, и в стационарном случае разворачивание происходило бы как переход первого рода с шириной перехода $\Delta G / G_{\text{кр}} \sim N^{-1}$. Однако в окрестности $G = G_{\text{кр}}$ два минимума разделены барьером высотой $U_0 \sim N k_B T$. При дальнейшем увеличении G барьер понижается, а начиная с $G = G_0 \equiv \tau_0^{-1}$ исчезает совсем. Здесь τ_0 – время крупномасштабной релаксации цепи в полуразбавленном растворе заданной концентрации; для используемой модели $\tau_0 = \tau_z (c/c^*)^\gamma$, где $\tau_z \sim N^{3\nu}$ – «зиммовское» время релаксации; $\nu = 3/5$, $\gamma = 1/4$ для хорошего растворителя; $\nu = 1/2$, $\gamma = 1$ для θ -растворителя. С ростом кон-

центрации c от c^* до $c \sim 1$ различие между G_{kp} и G_0 уменьшается. Когда число сегментов в одном блобе становится порядка нескольких единиц, то потенциал $U(x)$ при любых G имеет лишь один минимум, т. е. разворачивание цепи происходит как переход второго рода. При этом критическое значение градиента $G_{kp} = G_0$ [9].

Геометрия потока и время воздействия гидродинамического поля. Эксперименты по критическому разворачиванию полимерных цепей в потоке производятся на установке Франка – Келлера, в которой течение раствора с полем скоростей $v_x = Gx$, $v_y = -\frac{1}{2}Gy$, $v_z = -\frac{1}{2}Gz$ реализуется в ограниченной области пространства с характерным размером $R \sim 1$ мм в результате засасывания раствора в два соосных капилляра [3, 6] (рис. 1). Находясь первоначально в равновесном клубкообразном состоянии, макромолекулы попадают в эту область пространства и испытывают действие растягивающего поля в течение конечного промежутка времени. Макромолекула, находящаяся на расстоянии r от оси потока, пребывала в рас-

тягивающем поле в течение времени $t(r) = -\int_r^R \frac{dr}{v_\perp} = \frac{2}{G} \ln \frac{R}{r}$, где $v_\perp = -\frac{1}{2}Gr$ – скорость движения жидкости в направлении, перпендикулярном оси потока. Время $t(r)$ не зависит от того, по какой линии тока двигалась макромолекула.

В эксперименте измеряется зависимость двулучепреломления раствора от G , и критическое значение градиента фактически определяется по моменту появления на оси ячейки двулучепреломляющего шнуря – области, в которой находятся сильно вытянутые молекулы. Минимальная толщина шнуря r_{min} , позволяющая зафиксировать его появление, определяется оптической схемой прибора и составляет ~ 1 мкм. Этой толщине отвечает

время пребывания в потоке $t^* = \frac{2}{G} \ln \frac{R}{r_{min}} \simeq 15G^{-1}$. Из выражения для

$t(r)$ следует, что макромолекула, находящаяся достаточно близко к оси потока ($r \rightarrow 0$) могла бы пребывать в поле сколь угодно долго. Однако не следует думать, что возможность регистрировать более узкий шнур позволила бы всегда наблюдать стационарный переход, поскольку размытие движения за счет трансляционной диффузии макромолекул приводит к ограничению времени t . Поперечное диффузионное смещение цепи за время t составляет $\Delta r \simeq (4Dt)^{1/2}$, а время пребывания в поле ограничено величиной

$$t_{max} = \frac{2}{G} \ln \frac{R}{\Delta r} \simeq \frac{2}{G} \ln \frac{R}{(4Dt_{max})^{1/2}} \quad (3)$$

Учитывая, что по порядку величины $D\tau_0 \sim x_0^2$, где τ_0 – время релаксации клубка в растворе заданной концентрации, x_0 – невозмущенный размер клубка, при G порядка τ_0^{-1} можно оценить

$$t_{max} \lesssim \frac{2}{G} \ln \frac{R}{x_0} \quad (4)$$

Максимальное время воздействия потока не очень сильно отличается от величины t^* : например, при $a=1$ нм, $N=10^3$ получаем $x_0 \simeq 30$ нм и $t_{max} \lesssim \frac{2}{G} \ln 3 \cdot 10^4 \simeq 23G^{-1}$.

Свернутое состояние макромолекулы является стационарным при $G < G_{kp}$. При $G \geq G_{kp}$ цепи могут развернуться, если t_{max} больше, чем время установления стационарного состояния τ_ϕ . В этом случае в экспериментальной ячейке можно приблизенно выделить две области: внутри цилиндра $0 \leq r \leq \rho$, где выполнено условие $t(r) \geq \tau_\phi$ и цепи успевают развернуться, и вне этого цилиндра $r > \rho$, где $t(r) < \tau_\phi$ и цепи остаются в свернутом состоянии. Толщина цилиндра ρ определяется соотношением

$2G^{-1} \ln \frac{R}{\rho} = \tau_\psi$, и при условии

$$\rho \geq r_{\min} \quad \text{или} \quad 2G^{-1} \ln \frac{R}{r_{\min}} \geq \tau_\psi(G) \quad (5)$$

двулучепреломляющий шнур можно наблюдать на опыте.

Оценка времени разворачивания цепи. Чтобы оценить значение градиента G^* , начиная с которого выполняется условие (5), необходимо установить зависимость τ_ψ от G . Определим сначала эту зависимость для модели Петерлина – цепочки с постоянным коэффициентом трения ζ и конечной растяжимостью. Для такой модели переход клубок – вытянутая цепь является переходом второго рода (ср. работы [1, 9]).

Уравнение движения для переменной $q = \langle x^2 \rangle$ имеет вид

$$\frac{1}{2}\zeta\dot{q} + Kq - G\zeta q = k_B T \quad (6)$$

При $G > K/\zeta$ в цепи с $K = \text{const}$ величина q возрастала бы экспоненциально. В цепи с конечной растяжимостью q возрастает лишь до величины $q_m = x_m^2 \sim a^2 N^2$, где x_m – положение минимума эффективного потенциала (рис. 2, кривая 1). Поскольку K начинает заметно изменяться лишь вблизи x_m , время установления стационарного растяжения оценивается по формуле

$$\tau_\psi = \int_0^{q_m} \frac{\zeta dq}{2[k_B T + (G\zeta - K)q]} \quad (7)$$

Учитывая, что $\zeta/K = \tau_0$, $K = \frac{Gk_B T}{a^2 N}$, получим

$$\tau_\psi(G) = \tau_0 \frac{1}{2(G\tau_0 - 1)} \ln[6N(G\tau_0 - 1) + 1] \quad (8)$$

Для более общей модели, учитывающей рост коэффициента трения при растяжении цепи, в определенной области изменения G потенциал $U(x)$ имеет два минимума, разделенных барьером. Задача о растяжении цепи аналогична задаче о движении броуновской частицы в потенциальном поле $U(x)$ из начального положения $x=0$ в конечное x_m (рис. 2). Разобъем путь от $x=0$ до x_m на две части и оценим соответствующие времена τ_1 и τ_2 по отдельности. На первом участке от 0 до x_d (где x_d определяется условием $U_0 - U(x_d) = k_B T$ (рис. 2, кривая 2)) в случае, когда высота барьера велика ($U_0 \gg k_B T$), величину τ_1 получаем из теории Крамерса [11]

$$\tau_1 = \frac{\zeta(x_b)}{(K_1 K_2)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Параметры $K_1 = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \Big|_{x=0}$, $K_2 = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \Big|_{x=x_b}$, U_0 и $\zeta(x_b) \approx \zeta \frac{x_b}{x_s}$, опреде-

ляющие величину τ_1 , являются функциями G и могут быть оценены численно на основе формул для $U(x)$ [9]; $x_s = n_b \xi$ – размер вытянутой цепочки из блобов, x_b – положение вершины барьера. С ростом G величина барьера падает, и при $U_0 \ll k_B T$ формула Крамерса неприменима. В этом случае на всем участке от 0 до x_d броуновская частица практически не чувствует барьера, и ее движение является свободной одномерной диффузией. Коэффициент трения частицы зависит от координаты, начиная с x_s . Время прохождения от 0 до x_d

$$\tau_1 = \int_0^{x_d} \frac{dx^2}{2D(x)} \quad (10)$$

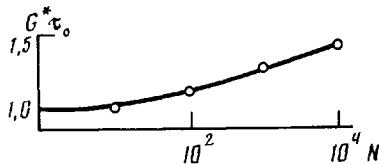


Рис. 3

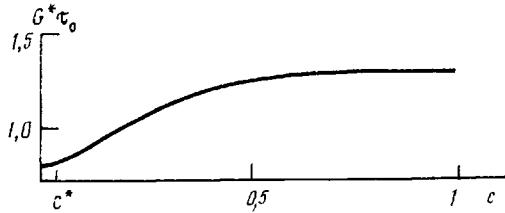


Рис. 5

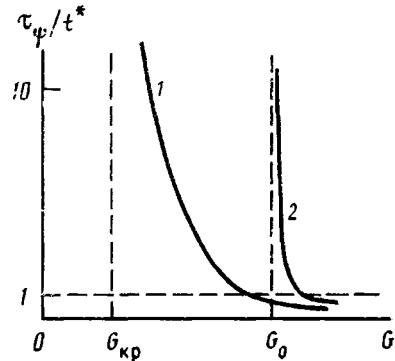


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенного характерного «критического» градиента G^* , при котором появляется наблюдаемый двулучепреломляющий шнур, от числа сегментов цепи N для цепи без объемных и гидродинамических взаимодействий, τ_0 — время крупномасштабной релаксации клубка

Рис. 4. Зависимость отношения времени установления развернутого состояния τ_ϕ к времени воздействия растягивающего поля t^* от градиента скорости G : 1 — в случае перехода первого рода ($N=10^3$, $c=c^*$, θ -растворитель); 2 — в случае перехода второго рода ($N=10^3$, $c=0,5$, θ -растворитель)

Рис. 5. Зависимость приведенного наблюдаемого «критического» градиента G^* от объемной концентрации полимера ($N=10^3$, θ -растворитель)

Используя зависимость $D(x)$ из работы [9], можно получить

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \tau_0 \left(\frac{x_s}{x_0} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{x_d}{x_s} \right)^3 \right) \quad (11)$$

Здесь функцией градиента G является только параметр x_d , который определялся численно из выражений для $U(x)$ [9].

На втором участке пути (от x_d до окрестности точки минимума x_m потенциальная сила) $\partial U / \partial x$ направлена по движению частицы и нигде не обращается в нуль, поэтому броуновской силой можно пренебречь, и время движения

$$\tau_2 = \int_{x_d}^{x_m} \frac{dx \zeta(x)}{x[G\zeta(x) - K(x)]} \quad (12)$$

Используя $\zeta(x)$ и $K(x)$ из работы [9], получаем оценку

$$\tau_2 \approx -G^{-1} \ln \frac{x_0}{aN} \approx \frac{1-\nu}{G} \ln N, \quad (13)$$

где $\nu = 3/5$ для случая хорошего растворителя, $\nu = 1/2$ для θ -растворителя.

При значениях $G > \tau_0^{-1}$, когда потенциал $U(x)$ имеет лишь один минимум, отвечающий растянутому состоянию, удобно выделить два участка пути: от 0 до x_s , где потенциал $U(x) \sim -[G\zeta - K]x^2$ (коэффициенты K и ζ постоянны), и от x_s до x_m , где характер движения определяется опережающим ростом коэффициента трения по сравнению с более медленным ростом K . Время движения на первом участке τ_1 при этом определяется из уравнения (8)

$$\tau_1 = \tau_0 \frac{\ln [6n_b(G\tau_0 - 1) + 1]}{2(G\tau_0 - 1)}$$

где n_b — число блобов в цепи. Для времени движения на втором участке справедлива оценка (13). Полное время установления стационарного состояния оценивается как $\tau_\phi = \tau_1 + \tau_2$.

Обсуждение результатов. Как было показано в работе [9], переход клубок – вытянутая цепь в стационарном случае может происходить как фазовый переход первого или второго рода.

При высоких концентрациях раствора, когда число сегментов в блобе мало, деформация цепи в потоке хорошо описывается моделью Петерлина, и переход в вытянутое состояние происходит как переход второго рода независимо от длины цепи. Однако в зависимости от длины цепи переход может быть кинетическим или стационарным. Время разворачивания определяется формулой (8). При критическом значении градиента $G = G_{kp} = \tau_0^{-1}$ имеем $\tau_\phi = 3N\tau_0$. Короткие цепи (с $N \leq 5$) успевают достичь стационарной степени развернутости за время действия растягивающего поля $t^* \approx 15\tau_0$. Чтобы успели развернуться более длинные цепи ($N > 5$), необходимо приложить несколько более сильное поле, определяемое уравнениями (5), (8). Зависимость $G^*\tau_0$ от N для рассматриваемого случая оказывается слабой (рис. 3).

При концентрациях $c \ll 1$ в растворе длинных цепей стационарный переход в вытянутое состояние происходит по механизму перехода первого рода с большим скачком степени вытянутости [9]. Для этой системы имеются два характерных значения градиента: критическое значение $G_{kp} \sim \tau_R^{-1}$ и значение $G_0 = \tau_0^{-1}$, при котором полностью исчезает минимум потенциала $U(x)$ отвечающий свернутому состоянию. В области полуразбавленного раствора $c > c^*$ в θ -растворителе $G_{kp}/G_0 \sim c$. Численные оценки на основе формул (9), (11) и (13) показывают, что время релаксации τ_ϕ сильно зависит от G в области $G_{kp} \leq G \leq G_0$ (рис. 4). При $G \sim G_{kp}$ наличие высокого барьера делает «равновесный» переход первого рода кинетически невозможным: $\tau_\phi \gg t^*(G)$. Лишь когда величина G приближается к G_0 , время τ_ϕ , рассчитанное по формулам (11), (13), становится сравнимым с t^* . Таким образом, двулучепреломляющий шнур появляется при градиенте G^* , близком к τ_0^{-1} .

Увеличивая концентрацию раствора, можно изменить характер «равновесного» перехода в вытянутое состояние [9]. При этом значение параметра $G_{kp}\tau_0$ сильно возрастает от $G_{kp}\tau_0 \sim N^{3v-2}$ при $c \sim c^*$ (переход первого рода) до $G_{kp}\tau_0 \sim 1$ при $c \sim 1$ (переход второго рода). Однако, как следует из результатов численного анализа, определяемая из эксперимента величина G^* должна иметь вид $G^* = \tau_0^{-1}f(c)$, где $f(c)$ – слабая функция концентрации (рис. 5). Сами значения времени релаксации клубка τ_0 с повышением c , естественно, возрастают. Некоторое увеличение $f(c)$ с ростом c связано с тем, что расширяется область растяжений цепи $0 < x < x_s$, в которой коэффициент трения остается постоянным, и клубок разворачивается относительно медленно. Тем самым требуется более сильное поле для того, чтобы он успел развернуться.

Таким образом, кинетические эффекты при разворачивании макромолекул приводят к тому, что независимо от концентрации раствора (и соответственно типа перехода в развернутое состояние), наблюдаемые в эксперименте критические значения градиента скорости всегда должны быть близки к обратному времени релаксации клубка при данной концентрации $G^* \sim \tau_0^{-1}$ и больше соответствующих значений $G_{kp} \sim \tau_R^{-1}$ для стационарного перехода при тех же условиях (а в случае высоких концентраций эти величины совпадают).

Результаты экспериментальных исследований растяжения макромолекул в продольном потоке показывают, что в концентрированном растворе кинетика растяжения может быть существенно связана также с эффектами зацеплений перепутанных полимерных цепей [7]. Эти эффекты будут обсуждаться в дальнейших работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1966. V. 4. № 5. P. 287.
2. De Gennes P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
3. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
4. Де Женн П. Идея скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 211.
5. Miles M. J., Keller A. // Polymer. 1980. V. 12. № 8. P. 1295.

6. Саддиков И. С., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.
7. Odell J. A., Keller A., Miles M. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1219.
8. Odell J. A., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 1889.
9. Готлиб Ю. Я., Клужин Л. И., Светлов Ю. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
10. Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. Я., Клужин Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
11. Чандрасекхар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.; Л., 1977. С. 85.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.08.88

Yu. Ya. Gotlib, L. I. Klushin

**KINETIC EFFECTS IN THE COURSE OF UNFOLDING
OF MACROMOLECULES IN THE FLOW HAVING
THE LONGITUDINAL RATE GRADIENT**

Summary

Kinetics of elongation of polymer chains in the strong longitudinal hydrodynamic field realized in the Frank-Keller plant has been described for semidilute solutions. The birefringing string observed in an experiment arises at the gradient value exceeding the critical value. Unlike the critical value this parameter is close to the reverse relaxation time of the polymer coil in solution of given concentration independently on the type of the coil — extended chain phase transition. Difference between two parameters mentioned above is decreased with increase of the volume concentration of a polymer in solution.