

УДК 541.64:539.199

БРОУНОВСКАЯ ДИНАМИКА ЦЕПИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОДОЛЬНОМ ПОТОКЕ¹

© 1996 г. А. А. Даринский, М. Г. Сафьянникова

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом броуновской динамики промоделировано стационарное и кинетическое поведение цепей полиэлектролитов с различной степенью заряжения в продольном потоке. Рассмотрен случай бессолевого разбавленного раствора. В качестве модели полиэлектролитной цепи использована гантель с конформационно-зависимыми параметрами и заряженными шариками. Результаты моделирования сопоставлены с предсказаниями самосогласованного приближения, предложенного Петерлином и де Женном. Показано, что функции распределения по степеням растяжения ведут себя поразному при сворачивании и разворачивании цепи при малых и больших градиентах скорости соответственно. Для процесса сворачивания при малых градиентах результаты моделирования хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. Для процесса разворачивания при больших градиентах, напротив, сохраняется небольшое различие между модельным экспериментом и теорией. Исследованы гистерезисные эффекты, предсказанные де Женном. Эти эффекты проявляются при моделировании в случае цепей с линейной упругостью, если время наблюдения за системой много меньше времени перехода через эффективный потенциальный барьер. Кроме того, на основе самосогласованного приближения получены зависимости градиента разворачивания слабозаряженных цепей от числа сегментов и степени заряжения.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] мы использовали метод броуновской динамики для моделирования стационарного и кинетического поведения нейтральных полимерных цепей в осесимметричном продольном потоке. В качестве модели цепи была выбрана вязкоупругая гантель с конформационно- зависимыми параметрами. В данной работе излагаются полученные тем же методом результаты моделирования процессов разворачивания и сворачивания цепей полиэлектролитов с различной степенью заряжения в продольном потоке. Результаты моделирования, как и ранее [1], сравниваются с предсказаниями приближения самосогласованного поля, предложенного Петерлином и де Женном [2, 3], что позволяет определить границы его применимости.

Мы ограничились рассмотрением бессолевого разбавленного раствора. Так как цепи полиэлектролита принимают в таком растворе сильно вытянутую конформацию, область концентраций, при которых реализуется ситуация разбавленного раствора в данном случае, значительно меньше области концентраций, соответствующей разбавленным растворам нейтральных цепей. Концентрация c^* , разделяющая разбавленный и полуразбавленный режимы, в случае бессолевого поли-

электролитного раствора пропорциональна N^{-2} , в случае раствора нейтральных цепей $N^{-1/2}$ [4].

Как известно, из-за экранирования электростатического взаимодействия находящимися в растворе низкомолекулярными ионами (как контрионами, так и ионами добавленной соли) [5] потенциальная энергия кулоновского взаимодействия заряженных звеньев i и j , расположенных на расстоянии r_{ij} друг от друга, равна

$$V(r_{ij}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} \exp(-r_{ij}/r_d)$$

Здесь q – заряд звена, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума,

$$r_d = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{4\pi I e^2} \right]^{1/2}$$

– дебаевский радиус, определяемый ионной силой раствора I (k – константа Больцмана, T – абсолютная температура). В случае разбавленного бессолевого раствора контрионы уходят от макроиона на большие расстояния, поэтому при $c \rightarrow 0$ $r_d \rightarrow \infty$ и потенциал взаимодействия зарядов является неэкранированным кулоновским потенциалом. Это приводит к большому растяжению молекулы полиэлектролита, и следовательно, в качестве модели цепи можно использовать ту же гантель, что и ранее [1], на шарики которой поме-

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

щаются заряды, взаимодействующие друг с другом посредством неэкранированных кулоновских сил [6].

МОДЕЛЬ ЦЕПИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И МЕТОД РАСЧЕТА

Модель представляет собой вязкоупругую гантеле, параметры которой – коэффициент упругости $3kTE(\beta)/(NA^2)$ и коэффициент трения шариков $\zeta_b(\beta)$ – зависят от степени растяжения $\beta = h/(NA)$, где h – расстояние между шариками гантели, N – число сегментов в моделируемой макромолекуле, A – длина сегмента. Как и в работе [1], для зависимостей $E(\beta)$ и $\zeta_b(\beta)$ мы использовали выражения, предложенные Бресткиным [7]

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

$$\zeta_b(\beta) = \begin{cases} \zeta_b^0 & \text{для } \beta \leq \beta_0 \\ \zeta_b^0 \left[\frac{N^{1/2}}{\ln N} \frac{1+\beta}{2} - B \exp(-5\beta) \right] & \text{для } \beta \geq \beta_0 \end{cases} \quad (2)$$

$$B = \left[\frac{N^{1/2}}{\ln N} \frac{1+\beta_0}{2} - 1 \right] \exp(5\beta_0), \quad \beta_0 = \frac{1}{N^{1/2}},$$

где $\zeta_b^0 = 12\sqrt{N}\zeta_s$ – коэффициент трения непротекаемой цепи в θ -растворителе [8], ζ_s – коэффициент трения сегмента. Зависимость (2) учитывает гидродинамическое взаимодействие в уже вытянутой цепи, т.е. тот факт, что зиммовский клубок превращается в цилиндр.

Полимерная цепь подвергается воздействию продольного потока с тензором градиентов скорости

$$\hat{K} = \dot{\epsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Здесь $\dot{\epsilon}$ – градиент скорости потока в направлении максимального растяжения. Такой поток создается в ячейке Франка–Келлера [9], основным элементом которой являются два соосно расположенных капилляра.

Если в цепи каждый m -й сегмент обладает зарядом ne , то заряд шарика гантели $Q = 0.5(N/m)ne$. В данной работе мы рассмотрели случай $N=250$, $n=1$ при значениях параметра $m=2, 4, 8, 16$.

Метод броуновской динамики состоит в численном решении на ЭВМ уравнений Ланжевена для шариков гантели

$$\mathbf{F}_{h_l} + \mathbf{F}_{el_l} + \mathbf{F}_{q_l} + \mathbf{F}_{d_l} = 0, \quad l = 1, 2, \quad (4)$$

где $\mathbf{F}_{h_l} = \zeta_b(\beta)([\hat{K} \cdot \mathbf{r}_l(t)] - \dot{\mathbf{r}}_l(t))$ – гидродинамическая сила, $\mathbf{r}_l(t)$ – радиус-вектор l -го шарика гантели в момент времени t , $\dot{\mathbf{r}}_l(t)$ – его мгновенная скорость, $\mathbf{F}_{el_l} = (-1)^{l-1}3kTE(\beta)\mathbf{h}/(NA^2)$ – упругая сила, $\mathbf{F}_{q_l} = (-1)^l(Q^2\mathbf{h})/(4\pi\epsilon\epsilon_0 h^3)$ – кулоновская сила, \mathbf{F}_{d_l} – случайная броуновская сила, действующие на l -й шарик гантели. В конечных разностях уравнение (4) имеет вид

$$\mathbf{r}_l(t + \Delta t) = \mathbf{r}_l(t) + \frac{\Delta t}{\zeta_b(\beta)} \times \\ \times \{ \zeta_b(\beta)[\hat{K} \cdot \mathbf{r}_l(t)] + \mathbf{F}_{el_l} + \mathbf{F}_{q_l} + \mathbf{F}_{d_l} \}$$

Распределение случайных броуновских сил предполагается гауссовым и полностью определяется двумя первыми моментами [10]

$$\langle \mathbf{F}_{d_l} \rangle = \zeta_b(\beta) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l} \left(\frac{kT}{\zeta_b(\beta)} \right)$$

$$\langle \mathbf{F}_{d_l}^2 \rangle = \frac{2kT\zeta_b(\beta)}{\Delta t}$$

Отличие среднего значения броуновской силы $\langle \mathbf{F}_{d_l} \rangle$ от нуля в рассматриваемой модели связано с зависимостью коэффициента трения $\zeta_b(\beta)$ от степени растяжения цепи [10].

Уравнение Ланжевена решали на IBM PC 486-DX методом трапеций с одной итерацией, причем первый шаг делали согласно правилу Эйлера. Для удобства вычислений все величины были приведены к безразмерному виду: длину выражали в единицах A , энергию – в единицах kT , трение – в единицах ζ_s , время – в единицах $\lambda = \zeta_s A^2/(kT)$ (λ представляет собой время вращательной диффузии одного сегмента). Величина шага интегрирования Δt составляла $C \zeta_b^0 / \zeta_s N^{3/2} \lambda$, где константу C выбирали таким образом, чтобы за время счета при данном значении градиента скорости в системе успевало установиться стационарное состояние. Так, в критической области, где время установления стационарного состояния велико, $C=0.01$, на ее границах $C=0.001$, а за ее пределами, где это время мало, $C=0.0001$.

Как и в предыдущей работе [1], равновесное состояние заряженной цепи в отсутствие потока мы будем называть свернутым состоянием, а переход из этого состояния в вытянутое, для которого $\langle \beta^2 \rangle^{1/2} = 0.9$, – процессом разворачивания, переход в обратном направлении – процессом сворачивания, хотя в случае заряженных цепей эти термины не совсем отражают суть происходящих явлений.

Мы провели моделирование эволюции функций распределения изначального свернутого или

вытянутого состояния цепи при различных градиентах скорости потока. Для этого при каждом значении $\dot{\epsilon}$ было получено по 100 траекторий движения системы для двух начальных состояний и по всем траекториям рассчитаны функции распределения $P(\beta, t_n)$ и $P(\beta_i, t_n)$, где $t_n = 80n\Delta t$, $n = 0, 1, 2, \dots, 50$, $\beta_i = h_i/(NA)$ представляет собой проекцию β на ось i , $i = x, y, z$. Расчет функций распределения проводили на временном интервале между t_n и t_{n+1} . Затем с помощью функций распределения определяли зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle \beta_i^2 \rangle^{1/2}$ от времени.

Результаты, полученные при моделировании, сравнивали с решением кинетического уравнения Петерлина–де Женна для средних значений квадратов проекций [3, 6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \beta_i^2 \rangle}{\partial t} = & \left(2K_{ii} - \frac{12kTE(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{NA^2 \zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})} \right. \\ & - \frac{4kT}{\zeta_b^2(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})} \frac{d\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{d\langle \beta^2 \rangle^{1/2}} \frac{1}{N^2 A^2 \langle \beta^2 \rangle^{1/2}} + \\ & \left. + \frac{n^2 kT}{NA^2 m^2 \zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2}) (\langle \beta^2 \rangle^{3/2})} \right) \langle \beta_i^2 \rangle + \frac{4kT}{\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2}) N^2 A^2} \\ i = x, y, z \end{aligned} \quad (5)$$

При выводе этого уравнения характерный безразмерный параметр

$$u = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon AkT) \quad (6)$$

был выбран равным единице. Такая оценка параметра u верна при обычных условиях [11]: $A \sim 1 \text{ нм}$, $T \sim 300 \text{ К}$, $\epsilon \approx 80$ – водный раствор.

Напомним, что при выводе этого уравнения используется приближение самосогласованного поля [2, 3], при котором параметры гантеля (коэффициент трения и коэффициент упругости) зависят только от среднего квадрата степени растяжения гантеля в данный момент времени, т.е. функция распределения по степеням растяжения аппроксимируется δ -функцией.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ЦЕЛЬ–ПРОДОЛЬНЫЙ ПОТОК

В работе [12] для гантельной модели нейтральной цепи показано, что поведение цепи в продольном потоке можно описать как ее движение в поле эффективного потенциала

$$U(\mathbf{h}) = U(h, \theta, \phi) = - \int_0^h (\hat{F}_{h_h} + F_{el_h}) dh' \quad (7)$$

В уравнение (7) входят проекции упругой силы F_{el} и потенциальной части \hat{F}_h гидродинамической силы F_h на ось гантели

$$F_{el_h} = - \frac{3kT}{NA^2} E(\beta) h \quad (8)$$

$$\hat{F}_{h_h} = \frac{h}{2} \zeta_b(\beta) \dot{\epsilon} \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right] \quad (9)$$

(θ – угол между осью гантели и осью потока). Тогда стационарная функция распределения $\Psi(\mathbf{h})$ цепей по векторам \mathbf{h} в продольном потоке определяется выражением

$$\Psi(\mathbf{h}) = \text{constexp} \left[- \frac{U(\mathbf{h})}{kT} \right]$$

Легко показать, что

$$\begin{aligned} \Psi(\beta) = & \text{constexp} \left[a1 \int_0^\beta E(\beta') \beta' d\beta' \right] \times \\ & \times \exp \left[a2 \int_0^\beta \zeta_b(\beta') \beta' d\beta' \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где $a1 = -3N$, $a2 = 3\dot{\epsilon}\lambda N^{5/2}(2 - 3\sin^2\theta)$.

Введение приближения эффективного потенциала означает пренебрежение вихревой составляющей гидродинамической силы. В работе [13] методом броуновской динамики показано, что в случае нейтральных цепей это приближение хорошо описывает стационарное поведение, т.е. вихревая составляющая оказывается несущественной.

Для заряженной цепи в качестве эффективного потенциала можно взять сумму кулоновского потенциала и эффективного потенциала соответствующей нейтральной цепи (7)

$$U_{pe}(\mathbf{h}) = U(\mathbf{h}) - \int_0^h F_{q_h} dh', \quad (11)$$

где

$$F_{q_h} = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 h^2}$$

представляет собой проекцию кулоновской силы на ось гантели. В этом случае можно показать, что стационарная функция распределения $\Psi_{pe}(\beta)$ заряженных цепей по степеням растяжения β в продольном потоке имеет вид

$$\Psi_{pe}(\beta) = \Psi(\beta) \exp[a3\beta^{-1}] \quad (12)$$

($a3 = -(Q/e)^2 u/N$), т.е. представляет собой произведение стационарной функции распределения $\Psi(\beta)$ нейтральных цепей, рассчитанной в прибли-

жении эффективного потенциала, на выражение, зависящее от β . Как уже сказано выше, приближение эффективного потенциала хорошо описывает полученные в результате моделирования стационарные функции распределения нейтральных цепей. Следовательно, это приближение должно хорошо описывать и стационарные функции распределения заряженных цепей в продольном потоке.

Напомним, что в случае нейтральных цепей в зависимости от $\dot{\epsilon}$ можно выделить три области поведения эффективного потенциала, разделенные точками $\dot{\epsilon}_{coil}$ и $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ [1]. При $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$ и $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$ потенциал имеет только один минимум, отвечающий свернутому или вытянутому состояниям цепи соответственно. В этих областях стационарная функция распределения $\Psi(\beta)$ цепей по степеням растяжения β унимодальна. Как и ранее [1], мы будем называть $\dot{\epsilon}_{coil}$ градиентом сворачивания, а $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ – градиентом разворачивания. В критической области $\dot{\epsilon}_{coil} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{uncoil}$ потенциал имеет два минимума, отвечающие свернутому и вытянутому состояниям, которые разделены потенциальным барьером, возрастающим при увеличении длины цепи. В этой области стационарная функция распределения бимодальная. При критическом градиенте $\dot{\epsilon}_{cr}$ оба минимума имеют равную глубину и разделены барьером U_0 (рис. 1).

В критической области при данных значениях N и $\dot{\epsilon}$ с ростом заряда цепи барьер, разделяющий свернутое и вытянутое состояния, постепенно уменьшается (рис. 1). Для выбранных зависимостей $E(\beta)$ и $\zeta_b(\beta)$ исчезновение барьера происходит при $m = 4$ для $250 \leq N \leq 10^3$. При этом значении m эффективный потенциал представляет собой очень широкую потенциальную яму. При дальнейшем уменьшении m яма сужается.

Исследование $U_{pe}(\beta)$ показало, что при линейной зависимости упругой силы от степени растяжения, т.е. при $E(\beta) = 1$, барьер существует и при значениях $m = 4$ и 2 . В работе [14] определено условие существования барьера в случае нейтральных цепей, а именно, более быстрый рост коэффициента трения $\zeta_b(\beta)$ по сравнению с коэффициентом упругости $E(\beta)$ в начальной области изменения β . Следовательно, исчезновение барьера связано с тем, что при увеличении заряда возрастает равновесная степень растяжения цепи и начинает сказываться эффект нелинейной упругости.

Таким образом, заряженные цепи можно разделить на два класса.

1. Полиэлектролиты с линейной упругостью. В этом случае потенциальный барьер еще сущест-

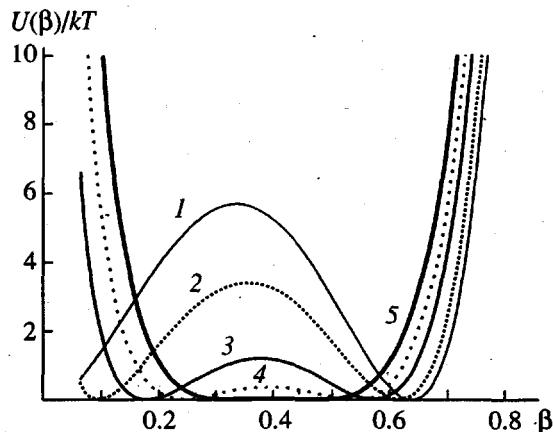


Рис. 1. Эффективный потенциал для нейтральной цепи (1) и цепи полиэлектролита при $m = 16$ (2), 8 (3), 6 (4), 5 (5). $N = 250$. $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{cr}$. Расчет произведен вдоль оси продольного потока.

ствует, но он меньше, чем у нейтральной макромолекулы той же длины.

2. Полиэлектролиты с нелинейной упругостью. Здесь барьера нет во всей области изменения градиентов скорости.

При увеличении или уменьшении градиента по сравнению с критическим градиентом высота барьера в случае полиэлектролита с линейной упругостью быстро уменьшается (рис. 2). Критическая область с увеличением заряда шарика постепенно сужается за счет уменьшения градиента разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$. При $m = 4\dot{\epsilon}_{uncoil}$ становится равным $\dot{\epsilon}_{coil}$, и следовательно, критическая область вырождается в точку. В случае полиэлектролита с нелинейной упругостью эффективный потенциал представляет собой яму, которая постепенно смещается в сторону больших степеней растяжения при увеличении градиента скорости потока (рис. 3).

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С ЛИНЕЙНОЙ УПРУГОСТЬЮ

Поведение полиэлектролитов с линейной упругостью качественно аналогично поведению нейтральных цепей [1].

Так, в критической области $\dot{\epsilon}_{coil} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{uncoil}$ происходит постепенная трансформация унимодальной функции распределения, соответствующей начальному свернутому или вытянутому состоянию цепи, в бимодальную функцию распределения, отвечающую существованию свернутого и вытянутого состояний. За пределами критической области изменение функции распределения со временем при сворачивании и разворачивании при малых и больших градиентах со-

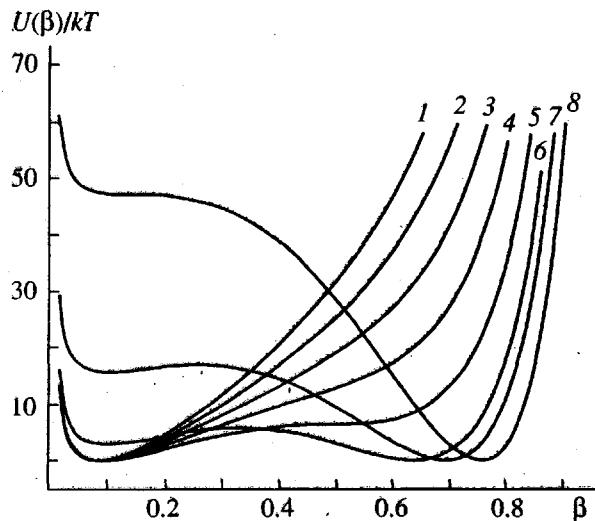


Рис. 2. Эффективный потенциал для цепи полизеялкторита при $m = 16$ и $\dot{\epsilon}\lambda = 5.0 \times 10^{-5}$ (1), 5.5×10^{-5} (2), 6.0×10^{-5} (3), 6.5×10^{-5} (4), 7.0×10^{-5} (5), 7.5×10^{-5} (6), 8.0×10^{-5} (7), 8.5×10^{-5} (8). $N = 250$. Расчет произведен вдоль оси продольного потока.

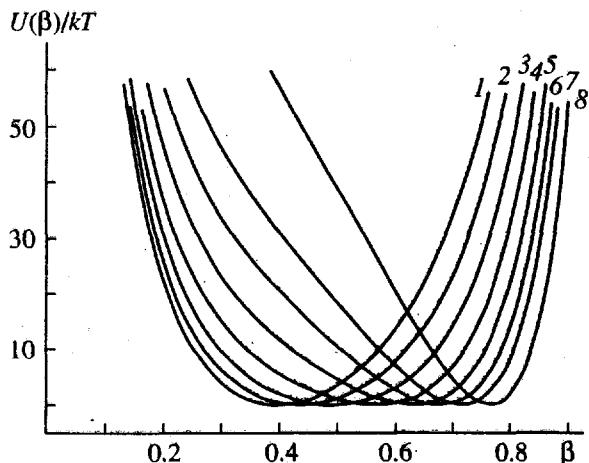


Рис. 3. Эффективный потенциал для цепи полизеялкторита при $m = 2$ и $\dot{\epsilon}\lambda = 5.0 \times 10^{-5}$ (1), 5.5×10^{-5} (2), 6.0×10^{-5} (3), 6.5×10^{-5} (4), 7.0×10^{-5} (5), 7.5×10^{-5} (6), 8.0×10^{-5} (7), 8.5×10^{-5} (8). $N = 250$. Расчет произведен вдоль оси продольного потока.

ответственно происходит по-разному. В области $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$ свернутое состояние цепи является стационарным. Переход в это состояние из начального, соответствующего вытянутой конформации цепи, происходит путем постепенного смещения как целого исходно узкой функции распределения. Иное поведение функции распределения наблюдается при разворачивании изначально свернутой молекулы в области $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$, где стационарному состоянию отвечает вытянутая конформация цепи. Здесь переход осуществляется

ся в два этапа: исходно узкая функция распределения сначала уширяется, превращается почти в равномерную, а затем происходит "перекачка" из равномерной функции в узкую, находящуюся в области вытянутого состояния. Таким образом, можно ожидать, что приближение Петерлина-де Женна, предполагающее сохранение узкой функции распределения в процессе ее эволюции, за пределами критической области будет лучше описывать процесс сворачивания, чем процесс разворачивания.

Как и в предыдущей работе [1], для количественного сопоставления результатов моделирования и аналитического решения мы ввели времена установления стационарного состояния при разворачивании из свернутого состояния τ_{uncoil} и при сворачивании из вытянутого состояния τ_{coil} . В качестве τ_{uncoil} было выбрано время, соответствующее достижению степени растяжения $0.9 \langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$, τ_{coil} — время, соответствующее $1.1 \langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$, где $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$ — стационарное значение $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$.

Полученные при моделировании времена установления стационарного состояния τ_{coil} и τ_{uncoil} в критической области для цепи с $m = 16$ гораздо больше соответствующих времен, полученных при решении уравнения (5) (рис. 4). Это объясняется бимодальностью стационарной функции распределения, отвечающей этой области, и следовательно, неприменимостью приближения Петерлина-де Женна. При $m = 8$ в критической области сохраняется небольшое отличие между временами τ_{coil} и τ_{uncoil} , определенными разными методами; в этом случае два состояния заряженной цепи все еще разделены небольшим потенциальным барьером ($U_0 = 1.2kT$). За пределами критической области, наоборот, наблюдается хорошее согласие между результатами, хотя времена τ_{uncoil} , полученные при моделировании, чуть больше рассчитанных по уравнению [5] при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$ (рис. 4). Это отличие связано с тем, что функция распределения при разворачивании цепи не является δ-функцией, используемой в приближении Петерлина-де Женна.

Стационарные зависимости $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$ от $\dot{\epsilon}$, полученные при моделировании, представляют собой монотонные функции и не меняются при изменении начального состояния системы (рис. 5). Стационарному решению кинетического уравнения Петерлина-де Женна (5), напротив, соответствует S-образная зависимость среднего квадрата степени растяжения от градиента скорости потока (рис. 5). Это означает наличие в системе гистерезисных эффектов: резкий переход цепи из свернутого в вытянутое состояние происходит при

градиенте разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, который превышает градиент сворачивания $\dot{\epsilon}_{coil}$, определяющий переход в обратном направлении. С ростом заряда цепи происходит сужение петли на S-образной зависимости за счет уменьшения $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, что означает уменьшение гистерезисных эффектов.

Как и в случае нейтральной цепи, значения $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(t^*)$, достигаемые за время наблюдения $t^* \sim 14/\dot{\epsilon}$, зависят от начального состояния системы (рис. 6) и ложатся на разные кривые $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(\dot{\epsilon}\lambda)$. Напомним, что t^* определяет время нахождения полимерной цепи в потоке, создаваемом в реальной установке – ячейке Франка–Келлера [15]. Значения t^* для достаточно длинной цепи гораздо меньше времени перехода через эффективный потенциальный барьер [1].

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С НЕЛИНЕЙНОЙ УПРУГОСТЬЮ

В случае полиэлектролита с нелинейной упругостью во всей области изменения градиентов скорости стационарная функция распределения унимодальна, поэтому интерес представляет эволюция функции распределения при больших и малых градиентах. Так как в данном случае на зависимости эффективного потенциала от степени растяжения нет барьера, критический градиент скорости $\dot{\epsilon}_{cr}$ определялся как точка перегиба функции $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(\dot{\epsilon})$

$$\frac{d^2 \langle \beta^2 \rangle^{1/2}}{d\dot{\epsilon}^2} \Bigg|_{\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{cr}} = 0$$

Как и в случае полиэлектролитов с линейной упругостью, в области $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{cr}$ переход в свернутое состояние, являющееся стационарным, из начального вытянутого состояния происходит путем постепенного смещения как целого исходно узкой функции распределения (рис. 7). Напротив, при разворачивании изначально свернутой молекулы в области $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{cr}$ переход осуществляется в два этапа: исходно узкая функция распределения сначала уширяется, превращается почти в равномерную, а затем происходит “перекачка” из равномерной функции в узкую, находящуюся в области вытянутого состояния (рис. 8).

Для полиэлектролита с нелинейной упругостью ($m = 2$ и 4) все еще сохраняется слабое отличие между временами τ_{uncoil} при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{cr}$, полученными при моделировании и предсказанными в соответствии с уравнением (5).

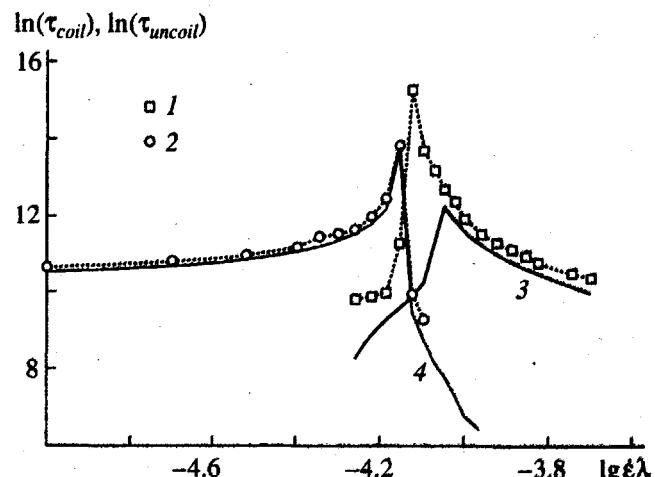


Рис. 4. Зависимости $\ln(\tau_{uncoil})$ (1, 3) и $\ln(\tau_{coil})$ (2, 4) от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для цепи полиэлектролита с линейной упругостью. 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория. $N = 250$, $m = 16$.

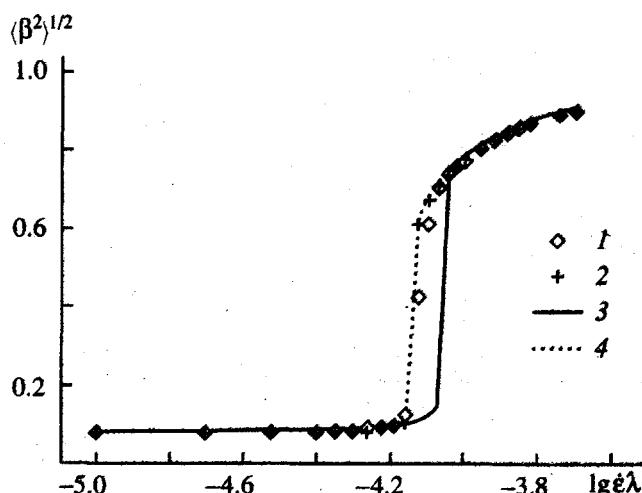


Рис. 5. Зависимости стационарных значений $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для цепи полиэлектролита ($N = 250$, $m = 16$) при разворачивании (1, 3) и при сворачивании (2, 4). 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория.

Это связано с тем, что в отличие от предположения, используемого в приближении Петерлина–де Женна, функция распределения при разворачивании цепи не является δ -функцией (рис. 8). Однако в целом наблюдается хорошее согласие между результатами моделирования и данными, полученными в приближении Петерлина–де Женна, как для стационарного, так и для кинетического поведения цепи (рис. 9, 10). Это объясняется отсутствием барьера в данном случае (рис. 3).

Величина $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ лишь немного превосходит значение своей проекции на ось потока $\langle \beta_x^2 \rangle^{1/2}$ при малых значениях градиента скорости $\dot{\epsilon}$. В отсутствие

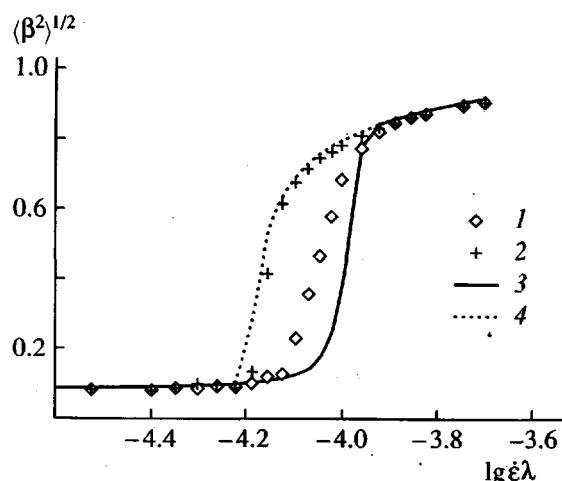


Рис. 6. Зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для цепи полизлектролита ($N = 250, m = 16$) при временах наблюдения, равных t^* в случае разворачивания (1, 3) и сворачивания (2, 4). 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория.

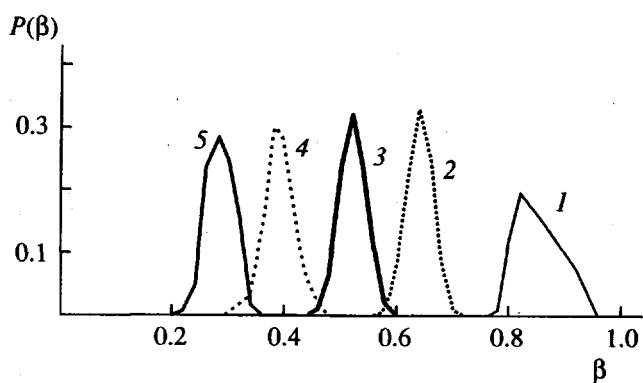


Рис. 7. Изменение вероятности $P(\beta)$ со временем при сворачивании цепи. $\dot{\epsilon}\lambda = 1.0 \times 10^{-5}, n = 1 (1), 4 (2), 7 (3), 12 (4), 26 (5)$. $N = 250, m = 2, C = 2.0 \times 10^{-5}$.

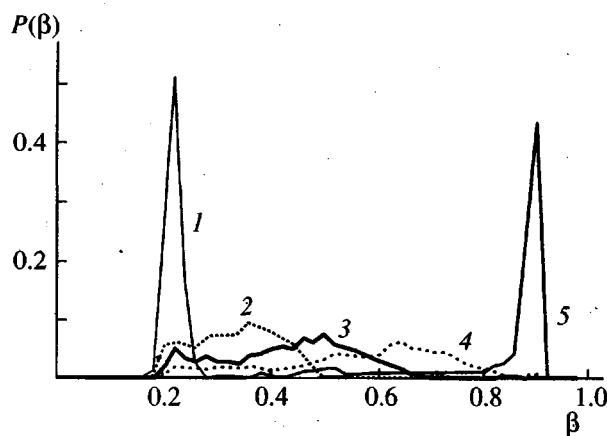


Рис. 8. Изменение вероятности $P(\beta)$ со временем при разворачивании цепи. $\dot{\epsilon}\lambda = 1.8 \times 10^{-4}, n = 0 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 13 (5)$. $N = 250, m = 2, C = 1.8 \times 10^{-4}$.

потока, как и следует ожидать, $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \beta_x^2 \rangle^{1/2}$.

Сильная ориентация цепи даже в слабом продольном потоке связана с тем, что с ростом заряда линейный размер цепи увеличивается и ее поведение приближается к поведению жесткой палочки, легко ориентируемой потоком. Об этом свидетельствует и сравнение зависимостей $\langle \beta_x^2 \rangle^{1/2}$ от $\dot{\epsilon}$ для нейтральной и заряженной гантелеей при разных значениях m с поведением жесткого стержня при той же контурной длине NA [16] (рис. 11). С другой стороны, даже при $m = 2$ жесткость цепи далека от максимально возможной, так как во всей области изменения $\dot{\epsilon}$ значения $\langle \beta_x^2 \rangle^{1/2}$ гораздо меньше соответствующих значений для жесткого стержня.

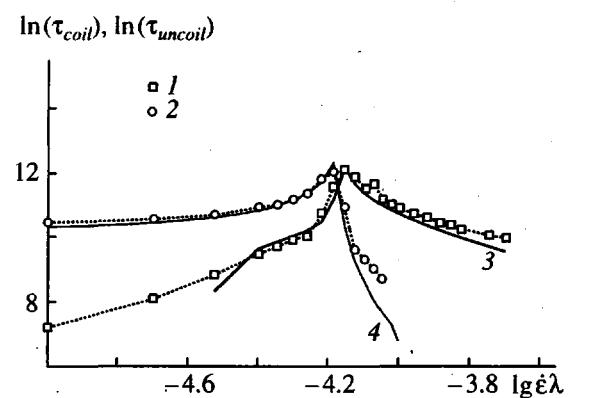


Рис. 9. Зависимости $\ln(\tau_{uncoil})$ (1, 3) и $\ln(\tau_{coil})$ (2, 4) от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для цепи полизлектролита с нелинейной упругостью. 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория. $N = 250, m = 4$.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГРАДИЕНТА РАЗВОРАЧИВАНИЯ СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Как было показано в этой и предыдущей работе [1], приближение Петерлина–де Женна позволяет достаточно хорошо оценивать градиент разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ как для нейтральной, так и для заряженной модели цепи. В данном разделе мы используем это приближение для исследования зависимости $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ от N и m для модели цепи слабозаряженного полизлектролита. Как известно, слабозаряженным считается полизлектролит, для которого $m \gg 1$.

В рассмотренной выше модели увеличение расстояния между зарядами в цепи приводило

только к пропорциональному уменьшению зарядов на шариках гантели. Зависимости коэффициентов упругости и трения от деформации предполагались такими же, как и для нейтральной цепи. Для слабозаряженного полиэлектролита необходимо несколько модифицировать модель. Как было показано в работе [17], слабозаряженный полиэлектролит представляет собой цепочку блобов. Полимерная цепь внутри блоба слабо возмущена кулоновскими взаимодействиями и остается гауссовой. Тогда, полагая $\nu = 1$ (уравнение (6)), можно показать, что в отсутствие потока каждый блоб содержит $p = m^{4/3}$ сегментов, и следовательно, число блобов в цепи $M = N/p$. В отсутствие потока блоб можно считать непротекаемым, и его коэффициент трения будет равен $\zeta_{bl} = p^{1/2}\zeta_s$, где ζ_s – коэффициент трения сегмента. Учитывая гидродинамические взаимодействия между блобами, получим для коэффициента трения шарика гантели $\zeta_b(\beta)$ в отсутствие потока следующее выражение:

$$\zeta_b(\beta_0) = \frac{1}{2} \frac{\zeta_{bl} M}{\ln(M)}, \quad \beta_0 = p^{-1/2} \quad (13)$$

При полном растяжении цепи коэффициент трения шарика гантели имеет вид

$$\zeta_b(1) = \frac{1}{2} \frac{\zeta_s N}{\ln(N)} \quad (14)$$

Тогда для зависимости $\zeta_b(\beta)$ можно предположить аппроксимационную формулу, которая правильно описывает поведение коэффициента трения слабозаряженной цепи в отсутствие потока и при ее полном растяжении (уравнения (13), (14))

$$\zeta_b(\beta) = \frac{\zeta_s N \beta}{\ln(N\beta^2)}, \quad \beta \geq \beta_0 \quad (15)$$

Теперь оценим эффективный заряд Q_{eff} , который нужно поместить на шарик гантели. При этом будем исходить из условия равенства суммарной энергии электростатического взаимодействия всех блобов, входящих в цепочку, энергии электростатического взаимодействия эффективных зарядов, помещенных на шарики гантели. Цепочку из блобов будем считать полностью вытянутой.

Каждый блоб содержит $g = m^{1/3}$ зарядов. Следовательно, суммарная энергия электростатического взаимодействия цепи блобов V_q определяется выражением

$$V_q = \frac{g^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 D} \sum_{i=1}^{M-1} \frac{M-i}{i} \approx \frac{g^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 D} M \ln M,$$

где $D = p^{1/2}A$ – длина блоба. С другой стороны,

$$V_q = \frac{Q_{eff}^2}{4\pi\epsilon_0 R_{||}}$$

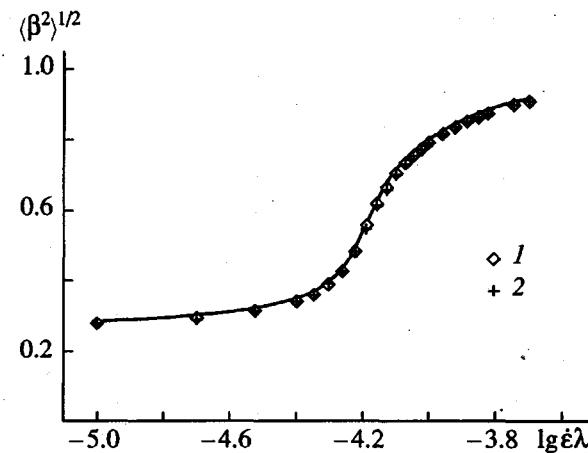


Рис. 10. Зависимости стационарных значений $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для цепи полиэлектролита при $N = 250$ и $m = 2$, полученные в результате моделирования для разворачивания (1) и сворачивания (2). Сплошная линия – теория.

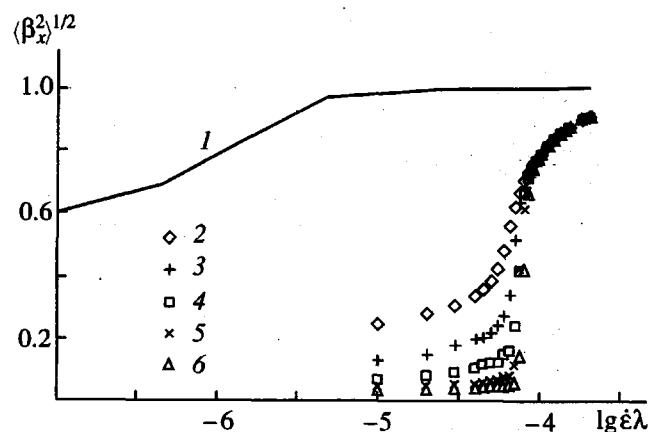


Рис. 11. Зависимости $\langle \beta_x^2 \rangle^{1/2}$ от $\lg(\dot{\epsilon}\lambda)$ для жесткого стержня (1), цепи полиэлектролита с $m = 2$ (2), 4 (3), 8 (4), 16 (5) и нейтральной цепи (6). $N = 250$.

($R_{||} = MD$ – длина цепочки из блобов в отсутствие потока). Следовательно,

$$Q_{eff}^2 = g^2 e^2 M^2 \ln M$$

Зависимость коэффициента упругости блоба от растяжения с учетом его конечной растяжимости аналогична зависимости коэффициента упругости гантели от растяжения

$$K_{bl}(\beta) = \frac{3kT}{pA^2} E(\beta)$$

Тогда для цепочки блобов имеем

$$K(\beta) = \frac{3kT}{M p A^2} E(\beta) = \frac{3kT}{N A^2} E(\beta)$$

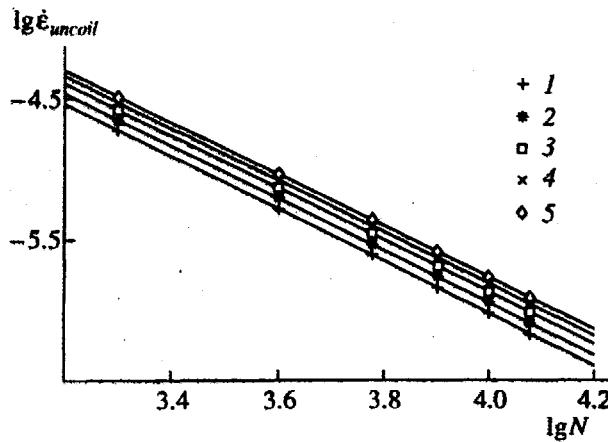


Рис. 12. Зависимости $\lg(\dot{\epsilon}_{uncoil})$ от $\lg(N)$; $m = 8$ (1), 16 (2), 24 (3), 32 (4), 40 (5).

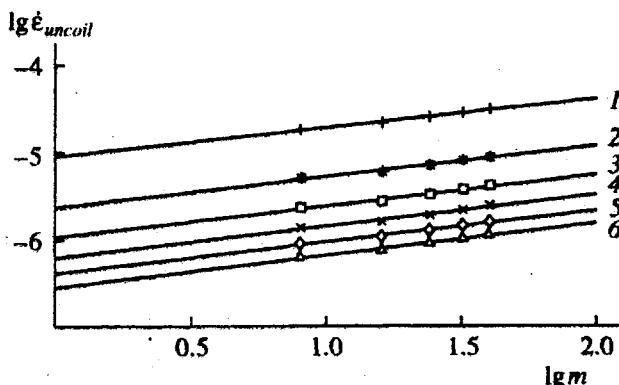


Рис. 13. Зависимости $\lg(\dot{\epsilon}_{uncoil})$ от $\lg(m)$; $N = 2000$ (1), 4000 (2), 6000 (3), 8000 (4), 10000 (5), 12000 (6).

Следовательно, упругая сила, действующая на гантель, как и раньше, определяется выражением (8).

Стационарное уравнение Петерлина-де Женна для рассматриваемой гантельной модели в случае осесимметричного продольного потока имеет следующий вид:

$$0 = \left(2K_{II} - \frac{12kTE(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{NA^2\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})} + \frac{Q_{eff}^2 kT}{N^3 A^2 \zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2}) \langle \beta^2 \rangle^{3/2}} \right) \langle \beta_i^2 \rangle + \frac{4kT}{\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2}) N^2 A^2} \quad (16)$$

Уравнение (16) решено для $N = 2000, 4000, 6000, 8000, 10000, 12000$ и $m = 8, 16, 24, 32, 40$. Для каждого значения N и m с помощью уравнения (16)

получены стационарные зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от градиента скорости потока $\dot{\epsilon}$. Градиент разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ определен из условия, что при этом градиенте

$$\frac{d(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{d\dot{\epsilon}} \rightarrow \infty$$

Зависимости $\lg(\dot{\epsilon}_{uncoil})$ от $\log(N)$ представлены на рис. 12. Для всех исследованных значений параметра m эти зависимости линейны. Следовательно,

$$\dot{\epsilon}_{uncoil} \sim N^{-k_{cr}}$$

Среднее значение показателя степени $k_{cr} = 1.85$. Ниже приведены значения показателя k_{cr} при разных m .

m	8	16	24	32	40
k_{cr}	1.88	1.88	1.87	1.86	1.84

Напомним, что для свободно протекаемого клубка $k_{cr} = 2$. На рис. 13 приведены зависимости $\lg(\dot{\epsilon}_{uncoil})$ от $\lg(m)$. Для всех исследованных значений параметра N эти зависимости линейны. Следовательно,

$$\dot{\epsilon}_{uncoil} \sim m^{l_{cr}}$$

Среднее значение показателя $l_{cr} = 0.35$. Ниже даны значения показателя l_{cr} при разных N .

N	2000	4000	6000	8000	10000	12000
l_{cr}	0.33	0.35	0.36	0.37	0.37	0.37

К сожалению, в настоящее время не существует экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить эти результаты.

Единственная работа, в которой была определена молекулярно-массовая зависимость $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, — это работа Майлза с соавт. [18]. В ней исследована натриевая соль сульфоната полистирола NaPSS в растворе с очень малым количеством добавленной соли (0.004 моль/л NaCl) и показано, что $\dot{\epsilon}_{uncoil} \sim N^{-2}$. Большее значение показателя k_{cr} может быть объяснено тем, что NaPSS является сильнозаряженным полизелектролитом, и следовательно, его макромолекула должна быть более протекаема в потоке, чем рассматриваемая в настоящей работе цепь слабозаряженного полизелектролита.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797), частично — NATO Collaboration Research Grant НТЕСН. GRG 940365, частично — ISF GRANT NT9000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даринский А.А., Сафьянникова М.Г., Емри И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1502.
2. Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1966. V. 4. № 4. P. 287.
3. de Gennes P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
5. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
6. Dunlap P.N., Leal L.G. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 3. P. 238.
7. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
8. Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
9. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
10. Fixman M. // Macromolecules. 1989. V. 19. № 4. P. 1195.
11. Хохлов А.Р. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.
12. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
13. Darinskii A.A., Lyulin A.V., Saphiannikova M.G. // Int. J. Polym. Mat. 1993. V. 22. P. 15.
14. Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И., Светлов Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
15. Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 273.
16. Bird R.B., Curtiss C.F., Armstrong R.C., Hassanger O. Dynamics of Polymeric Liquids. New York: Wiley, 1987. V. 2.
17. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R.M., Brochard F. // J. Phys. 1976. V. 37. № 12. P. 1461.
18. Miles M.J., Tanaka K., Keller A. // Polymer. 1983. V. 24. № 9. P. 1081.

Brownian Dynamics of a Polyelectrolyte Chain in Longitudinal Flow

A. A. Darinskii and M. G. Saf'yanikova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Stationary and kinetic behaviors of differently charged polyelectrolyte chains in longitudinal flow was modeled using Brownian dynamics. A dilute salt-free solution was considered. Polyelectrolyte chain was represented as a dumbbell with conformation-dependent parameters and the charged spheres. The results were compared with the predictions of self-consistent field approximation suggested by Peterlin and De Gennes. It was found that the distribution functions with respect to the degree of chain extension are different for coiling of the chain at low and uncoiling at high velocity gradients, respectively. In the case of coiling at low gradients, the results of simulation agree well with theoretical predictions. Conversely, uncoiling at high gradients shows a slight discrepancy between the simulated results and the theory. Hysteresis effects predicted by De Gennes were examined. These effects are observed when simulating the chains that possess linear elasticity, provided that the observation times are much shorter than the time required to overcome the effective potential barrier. In addition, for low-charged chains, self-consistent field approximation was used to plot the uncoiling gradient as a function of the number of segments and the degree of charging.