

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 4, с. 701–705

УДК 539.199.541.64

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПУЛЬСИРУЮЩЕМ ПОТОКЕ С ЧИСТЫМ РАСТЯЖЕНИЕМ¹

© 1996 г. Н. К. Балабаев, А. С. Лемак

Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142292 Пущино Московской обл.

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом стокновительной динамики проведено численное моделирование динамики 100-звенной полимерной цепи в гидродинамическом потоке с чистым растяжением. Интенсивность потока периодически изменялась от нуля до максимального значения, превышающего критическую интенсивность потока, при которой в стационарных условиях происходит фазовый переход полимерной цепи из клубкового состояния в вытянутое. Установлено, что при медленном изменении интенсивности потока ёцепочка «отслеживает» поведение ё(t), т.е. за время одной пульсации она переходит из клубкового состояния в вытянутое и затем колапсирует обратно. При высокой частоте пульсаций, когда их период сравним с характерным временем релаксации размеров полимера, наблюдались два метастабильных состояния цепи – клубковое и вытянутое.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее замечательных и важных эффектов, изучаемых в физике полимеров, является значительное макроскопическое влияние малых полимерных добавок на определенные типы течения жидкости. В настоящее время известно, что присутствие в растворе гибких макромолекул в малых концентрациях может вызвать ощутимый реологический эффект только в том случае, если макромолекулы сильно растягиваются потоком. Поток с растяжением является составной частью большинства потоков, встречающихся на практике. Имеется ряд работ, посвященных исследованию больших деформаций макромолекул, индуцированных стационарным растягивающим потоком [1–9].

Характерной особенностью большинства реальных течений, однако, является нестационарность потока в локальной системе координат, связанной с макромолекулой. Например, в таком технологически важном случае, как течение через пористую среду, локальные характеристики потока (его тип и интенсивность) меняются на временных масштабах, определяемых средней

скоростью течения и характерной длиной изменения геометрии пор. Эти времена могут быть сравнимы с характерными временами релаксации самой макромолекулы.

Исследованию поведения макромолекул в потоках, моделирующих локальные кинематические условия в пористых средах, посвящены как теоретические, так и экспериментальные работы. В эксперименте рассматривали потоки полимерных растворов через систему твердых сфер [10, 11], поток в круговой трубе с периодически меняющимся диаметром [12] и поток через периодическую систему цилиндров [13, 14]. В теоретической работе [15] на основе модели нелинейной упругой гантели изучали деформацию макромолекулы, индуцированную периодической последовательностью однородных потоков. Для случая, когда при переходе от потока одного типа к другому интенсивность потока не меняется, в ней продемонстрировано, что варьирование размеров молекулы существенно зависит от кинематической истории потока.

В настоящей работе представлены результаты численных расчетов молекулярной динамики полимера в потоке с чистым растяжением и периодически изменяющейся интенсивностью. Использованная в расчетах модель полимерной молекулы, взаимодействующей с гидродинамическим

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

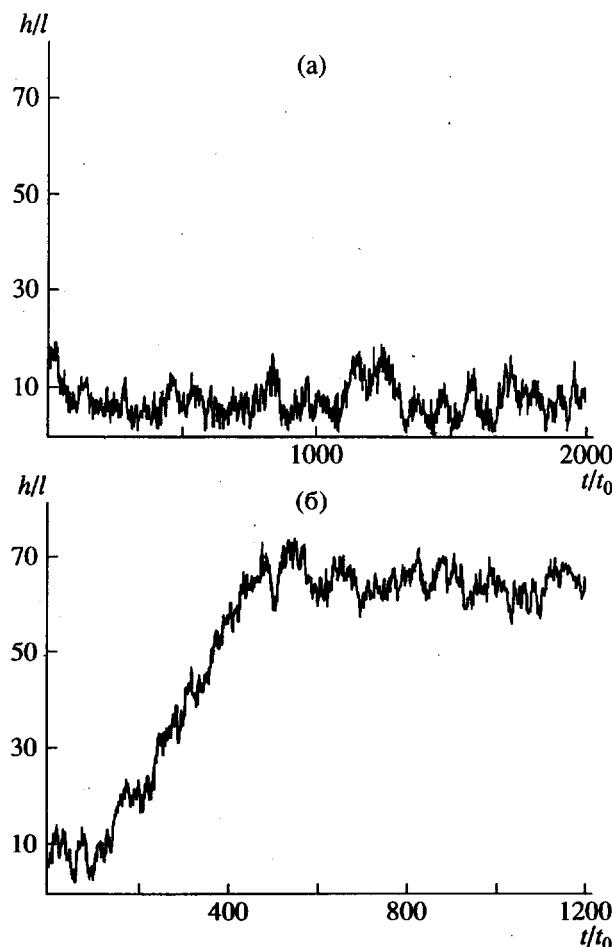


Рис. 1. Временная зависимость расстояния между концами цепи, состоящей из 100 звеньев, при отсутствии (а) и наличии (б) стационарного потока с чистым растяжением. Интенсивность потока $\dot{\varepsilon} = 0.01 t_0^{-1}$.

потоком, является более реалистичной, чем рассмотренные до сих пор.

ПОСТАНОВКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Моделирование молекулярной динамики линейного полимера в гидродинамическом потоке проводили методом столкновительной динамики [16, 17]. Полимерная молекула состояла из $n = 101$ одинаковых атомов, имеющих массу m и соединенных в линейную цепь связями фиксированной длины l . Все атомы взаимодействовали друг с другом в соответствии с парным потенциалом Леннарда–Джонса

$$U(r) = 4\epsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

Здесь r – расстояние между взаимодействующими атомами, а σ и ϵ_0 – параметры потенциала.

Воздействие потока на полимер осуществлялось путем случайных столкновений виртуаль-

ных атомов среды с атомами полимера. Последовательность столкновений образовывали пуассоновский поток событий, характеризуемый единственным параметром λ – частотой столкновений. Виртуальные атомы среды имели массу $m_0 = m$ и случайную скорость v_0 с гауссовым распределением

$$P(v_0, x) = \left(\frac{2\pi k_B T_0}{m_0}\right)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{m_0(v_0 - w(x))^2}{2k_B T_0}\right\}$$

Здесь T_0 – температуры среды, $w(x)$ – скорость гидродинамического потока в точке пространства x , k_B – константа Больцмана.

Мы предполагали также, что полимерная цепь увлекается потоком, и центр масс цепи z движется со скоростью потока. Тогда относительная скорость потока на масштабе длины полимерной молекулы представляется линейным течением $w(x - z, t) = \Lambda(t)(x - z)$. В рассмотренном нами потоке с чистым растяжением матрица градиента гидродинамической скорости $\Lambda(t)$ имела вид

$$\Lambda(t) = \dot{\varepsilon}(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5 \end{pmatrix}$$

Скорость растяжения потока (интенсивность потока) $\dot{\varepsilon}(t)$ являлась периодической функцией времени t с заданным периодом T_ε . В пределах одного периода скорость растяжения линейно возрастала с постоянной скоростью $d\dot{\varepsilon}/dt$ от нуля до значения $\dot{\varepsilon}_{\max}$, а затем симметричным образом убывала до нуля.

В качестве независимой системы единиц мы выбрали массу атомов цепи m , длину звена l и энергию ϵ_0 (глубину потенциала парного взаимодействия). Единицей времени в этом случае является величина $t_0 = l(m/\epsilon_0)^{1/2}$. Во всех расчетах, как и ранее [17, 18], параметры моделируемой системы имеют следующие значения:

$$\sigma = l, \quad m_0 = m, \quad T_0 = 2.5\epsilon_0/k_B,$$

$$\lambda = 131.4 t_0^{-1}$$

При этих значениях параметров в покоящейся среде (т.е., когда $\dot{\varepsilon} = 0$) цепочка находится в клубковом состоянии. Среднее значение и среднеквадратичное отклонение для расстояния между концами цепи h и для радиуса инерции R в этом случае оказываются равными соответственно $\langle h \rangle = 8.01l$, $\delta h = 3.6l$ и $\langle R \rangle = 4.03l$, $\delta R = 0.67l$. Полимерный клубок в среднем имеет форму эллипсоида, оси которого относятся как 1 : 1.5 : 2.5.

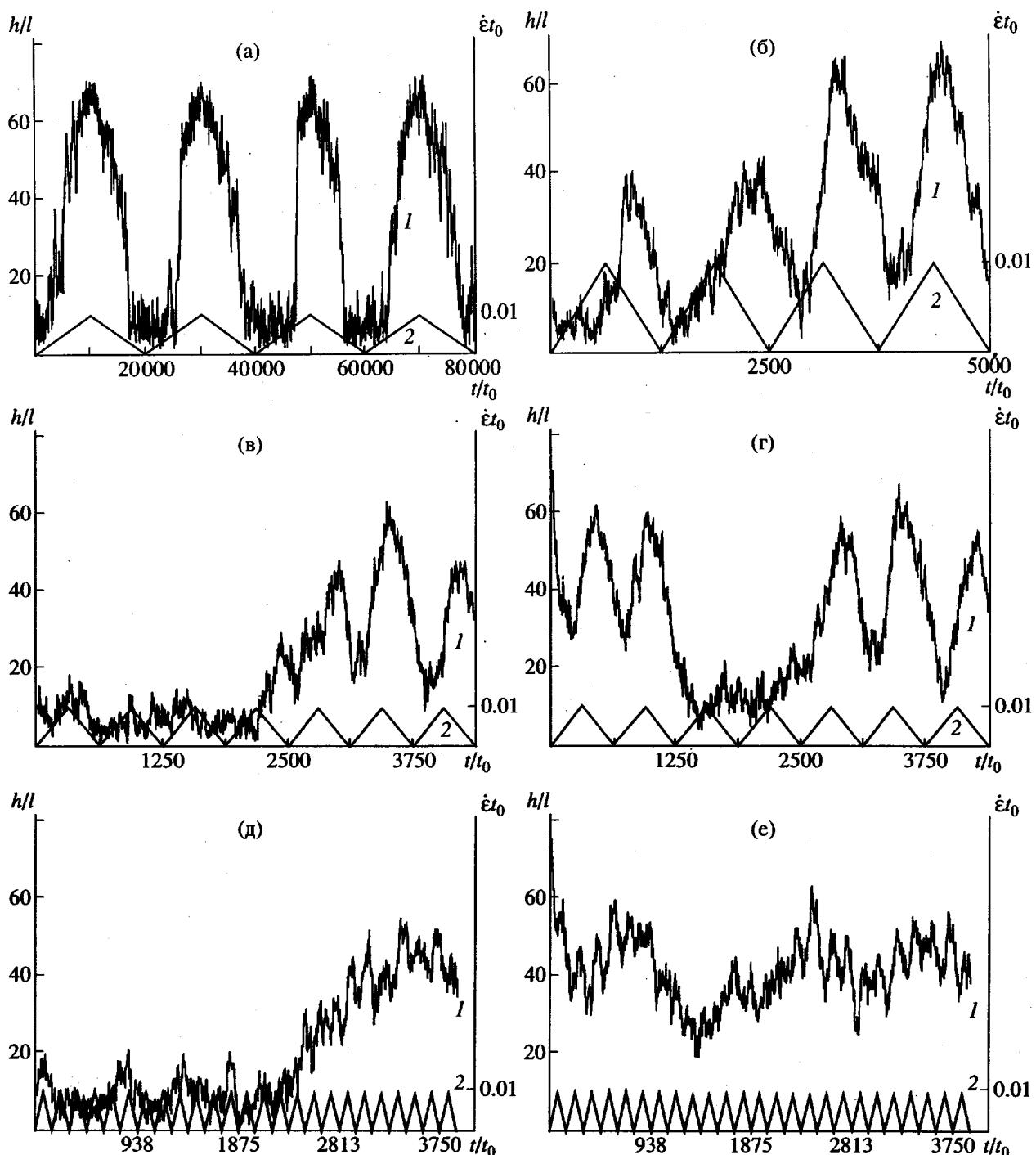


Рис. 2. Временная зависимость $h(t)$ расстояния между концами цепи, состоящей из 100 звеньев, в пульсирующем потоке с чистым растяжением (1) и периодически изменяющаяся интенсивность потока $\dot{\varepsilon}(t)$ (2). Период пульсаций $T_{\dot{\varepsilon}} = 2 \times 10^4 t_0$ (а), $0.125 \times 10^4 t_0$ (б), $625 t_0$ (в, г) и $156 t_0$ (д, е). Начальные условия соответствуют клубковому (в, д) и вытянутому состоянию цепи (г, е).

Максимальное значение скорости растяжения потока во всех расчетах $\dot{\varepsilon}_{\max} = 0.01 t_0^{-1}$, что заведомо превышает критическое значение скорости растяжения $\dot{\varepsilon}_{cr} \approx 0.006 t_0^{-1}$, при котором в стационарном потоке происходит фазовый переход по-

лимерной цепи из клубкового состояния в вытянутое [18]. При таком выборе $\dot{\varepsilon}_{\max}$ полимерная цепь 40% времени каждого периода пульсации находится в сильном потоке (т.е. в потоке, способном развернуть цепочку) и 60% времени в потоке, в котором цепочке выгоднее находиться в сверну-

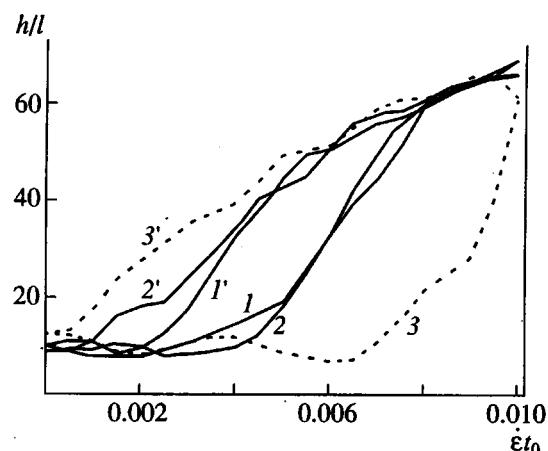


Рис. 3. Зависимость $h(\dot{\epsilon})$ при увеличении (1–3) и уменьшении интенсивности потока (1'–3'). $T_\epsilon = 2 \times 10^4 t_0$ (1, 1'), $1 \times 10^4 t_0$ (2, 2') и $0.5 \times 10^4 t_0$ (3, 3').

том клубковом состоянии. Расчеты проводили при различных значениях периода пульсаций потока T_ϵ . Этот период естественно сравнивать с характерным временем релаксации размеров полимерной цепи τ . Проведенные нами численные эксперименты, моделирующие процессы растяжения и коллапса цепи в стационарных потоках с чистым растяжением, дают для этой величины грубую оценку $\tau \approx 200t_0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Стационарный поток с чистым растяжением ($\dot{\epsilon} \equiv \dot{\epsilon}_{\max}$)

В потоке с постоянной скоростью растяжения $\dot{\epsilon}(t) = \dot{\epsilon}_{\max}$ цепочка переходит из клубкового состояния в вытянутое, в котором $\langle h \rangle / l = 65.4$, $\delta h / l = 3.2$ (рис. 1). При этом в вытянутом состоянии цепь ориентируется вдоль оси растяжения потока. Ориентацию цепи в потоке будем характеризовать углом ϕ , образованным вектором расстояния между концами цепи $\mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z)$ и осью растяжения потока X : $\cos(\phi) = |\mathbf{h}_x| / h$. В рассматриваемом случае $\langle \phi \rangle = 4.6^\circ$, $\delta\phi = 2.4^\circ$.

Низкая частота пульсаций ($T_\epsilon \gg \tau$)

Расчеты проведены для $T_\epsilon = 2 \times 10^4 t_0$, $1 \times 10^4 t_0$ и $0.5 \times 10^4 t_0$, значительно превышающих характерное время релаксации размеров цепи $\tau \approx 200t_0$. Во всех случаях цепочка “отслеживает” изменение интенсивности потока $\dot{\epsilon}(t)$. Размеры цепи пульсируют с той же частотой, что и поток, и за время одной пульсации цепь растягивается потоком из клубкового состояния в вытянутое и затем

коллапсирует обратно в клубковое состояние (рис. 2а).

В то же время, в пределах одного периода растяжение и последующий коллапс полимерной цепи происходят несимметричным образом. Эти процессы можно описать зависимостями $h(\dot{\epsilon})$ расстояния между концами цепи от значения интенсивности потока, построенными отдельно по участкам роста интенсивности $\dot{\epsilon}(t)$ и по участкам ее убывания соответственно. На рис. 3 приведены такие зависимости, найденные при дополнительном усреднении по нескольким пульсациям потока и сглаживании по интервалу времени $\Delta t = T_\epsilon / 200$. Отметим, что пары кривых, соответствующих периодам $T_\epsilon = 2 \times 10^4 t_0$ и $T_\epsilon = 1 \times 10^4 t_0$, практически совпадают. В то же время заметное различие кривых, отвечающих растяжению и коллапсу полимерной цепи, указывает на медленную сходимость к равновесной зависимости $\langle h \rangle(\dot{\epsilon})$ при $T_\epsilon \rightarrow \infty$.

Кривые на рис. 3, относящиеся к потоку с периодом пульсаций $T_\epsilon = 0.5 \times 10^4 t_0$, отличаются гораздо в большей степени, что указывает на наличие кинетического гистерезиса. Последний становится все более значительным при уменьшении периода пульсаций.

Высокая частота пульсаций ($T_\epsilon \approx \tau$)

Если при низких частотах пульсаций интенсивности потока поведение расстояния между концами полимерной цепи носило явно выраженный периодический характер с тем же периодом, что и у пульсаций потока, то при более высоких частотах с периодами пульсаций $T_\epsilon = 0.25 \times 10^4 t_0$ и $0.125 \times 10^4 t_0$ поведение $h(t)$ приобретает нерегулярный характер. При $T_\epsilon = 0.125 \times 10^4 t_0$, первоначально стартуя из клубкового состояния, цепочка как бы раскачивается, аккумулируя растяжение, и достигает своей наибольшей вытянутости лишь на третьем периоде (рис. 2б).

Для еще меньших периодов пульсаций $T_\epsilon = 625t_0$ и $T_\epsilon = 156t_0$, сравнимых с характерным временем релаксации размеров цепи τ , поведение $h(t)$ указывает на появление у цепочки двух метастабильных состояний (рис. 2д, 2е). В одном из них размеры цепи близки к размерам, характерным для клубкового состояния, $\langle h \rangle / l \approx 8.0$, $\delta h / l \approx 3.5$ и отсутствует явно выраженная связь ориентации полимерной цепи с направлением растяжения потока, $\langle \phi \rangle \approx 50^\circ$, $\delta\phi \approx 23^\circ$. В другом состоянии цепь в 5 раз более вытянута, $\langle h \rangle / l \approx 42$, $\delta h / l \approx 7.5$ и вектор \mathbf{h} направлен вдоль оси растяжения потока, $\langle \phi \rangle \approx 9^\circ$, $\delta\phi \approx 5^\circ$.

Проведенные расчеты указывают также на то, что при уменьшении периода пульсации интенсивности потока происходит стабилизация вытянутого состояния полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4611).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterlin A. // Pure Appl. Chem. 1966. V. 12. P. 273.
2. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 2. P. 5030.
3. Hinch E.J. // Phys. Fluid. 1977. V. 20. № 10. Pt. II. P. 22.
4. Fuller G.G., Leal L.G. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1981. V. 8. P. 271.
5. Farrell C.J., Keller A., Miles M.J. Pope D.P. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1292.
6. Odell J.A., Keller A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 1889.
7. Бресткин Ю.В., Гомлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
8. Cascales J.J.L., Delatorre J.G. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 9384.
9. Darinskii A.A., Lyulin A.V., Saphiannikova M.G. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. P. 15.
10. James D.F., McLaren D.R. // J. Fluid Mech. 1975. V. 70. P. 733.
11. Rodrigues S., Romero C., Sargent M.L., Muller A.J., Saez A.E., Odell J.A. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1993. V. 49. P. 63.
12. Olbricht W.L., Leal L.G. // J. Fluid Mech. 1983. V. 134. P. 329.
13. Voussoughi S., Seyer F.A. // Canad. J. Chem. Eng. 1974. V. 52. P. 666.
14. Dyakonova N., Odell J.A., Saez A.E. Unpublished results.
15. Nollert M.U., Olbricht W.L. // Reol. Act. 1985. V. 24. № 1. P. 3.
16. Lemak A.S. Collisional Dynamics for Molecules with Constraints. Prepr. Research Computing Centre of the Russian Academy of Sciences. Pushchino, 1992.
17. Балабаев Н.К., Лемак А.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 30.
18. Lemak A.S., Balabaev N.K. // J. Comp. Chem. 1995 (in press).

Molecular Dynamics of Polymer Chain in a Pulsating Flow with Pure Tension

N. K. Balabaev and A. S. Lemak

Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences
Pushchino, Moscow oblast, 142292 Russia

Abstract—Numerical simulation of the dynamic behavior of 101-beads polymer chain in a hydrodynamic flow with pure tension was performed by methods of collisional dynamics. The flow rate was periodically varied from zero to a value exceeding the critical value, at which the polymer chain undergoes phase transition from coil to unfolded conformation under stationary conditions. For a slowly changing flow rate ($\dot{\epsilon}$), the polymer chain “follows” the variation of $\dot{\epsilon}(t)$: the chain undergoes transition from coil to unfolded conformation during one flow pulsation and then collapses back. At high frequency of pulsations, when their period is comparable with the characteristic relaxation time, two metastable states of the chain, folded and unfolded, are observed.