

УДК 541.64:532.135

## ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСТЯНУТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2008 г. Н. К. Балабаев\*, И. П. Бородин\*\*, Т. Н. Хазанович\*\*\*

\*Институт математических проблем биологии Российской академии наук  
142290 Пущино, ул. Институтская, 4\*\*Костромской государственный технологический университет  
156005 Кострома, ул. Дзержинского, 17\*\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 01.11.2007 г.

Принята в печать 07.07.2008 г.

Методом столкновительной молекулярной динамики изучена вязкоупругость растянутых полимерных цепей. С этой целью моделируются временные корреляционные функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений, через которые выражаются релаксационные модули. Ранее для вычисления этих корреляционных функций в растянутых полимерных сетках была развита приближенная теория, на основании которой были найдены деформационные зависимости модуля потерь. Показано, что рассчитанные зависимости качественно согласуются с результатами измерений в широкой области растяжений, включающей предразрывные деформации. Для проверки теории проведено сопоставление временных корреляционных функций флуктуаций тензора напряжений в одиночной растянутой цепи, найденных с помощью компьютерного моделирования и рассчитанных на основе существующей аналитической теории. Принята простая модель полимерной молекулы, представляющая собой цепь из  $N$  атомов, соединенных свободносочлененными упругими связями. Первый и  $N$ -й атомы присоединены гармоническими пружинами к неподвижным точкам, разделенным заданным расстоянием. Найдено, что затухание исследуемых временных корреляционных функций можно разделить на три стадии. После короткого начального участка, определяемого локальными движениями, наблюдается область степенного затухания, которая на больших временах сменяется моноэкспоненциальным спадом. Сравнение результатов моделирования с предсказаниями аналитической теории демонстрирует общее согласие. Некоторые расхождения проявляются прежде всего в зависимости показателя степенной релаксации от растяжения цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] был сделан вывод, что эксперименты, в которых на статически растянутый эластомер накладывается малая осциллирующая деформация, могут дать уникальную информацию о наиболее растянутых (несущих нагрузку) цепях в деформированной полимерной сетке. Одна из возможных реализаций такого эксперимента – измерение скорости и поглощения звука в растянутой полоске резины. Из этих измерений могут быть определены компоненты комплексного модуля Юнга при разных степенях растяже-

ния. Чтобы извлечь из деформационных зависимостей вязкоупругих свойств информацию о строении и динамике цепей в полимерных сетках, нужна соответствующая молекулярная теория. Такая теория развивалась в работах [1–4] (см. также обзор [5]). Она основана на выражении модуля потерь через временные корреляционные функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений (тензорного вириала, тензора потока импульса). При кратности статического растяжения  $\lambda$  вдоль оси  $x$  это выражение имеет вид

$$E''(\omega, \lambda) = \frac{\rho\omega}{k_B T} \int_0^\infty [K_{xxxx}(t, \lambda) + \frac{1}{2}K_{yyyy}(t, \lambda) + \\ + \frac{1}{2}K_{yyzz}(t, \lambda) - 2K_{xxyy}(t, \lambda)] \cos(\omega t) dt, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32814).

E-mail: balabaev@impb.psn.ru (Балабаев Николай Кириллович), khaz@center.chph.ras.ru (Хазанович Теодор Натаевич).

где  $\rho$  – числовая плотность атомов в системе,  $\omega$  – круговая частота,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура и  $K_{\alpha\beta\mu\nu}$  – временные корреляционные функции:

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t, \lambda) = \langle S_{\alpha\beta}(t)S_{\mu\nu}(0) \rangle_\lambda - \langle S_{\alpha\beta} \rangle_\lambda \langle S_{\mu\nu} \rangle_\lambda \quad (2)$$

Здесь  $\alpha, \beta, \mu, \nu = \{x, y, z\}$ ; угловые скобки с индексом  $\lambda$  означают усреднение со статистическим распределением, равновесным при данном  $\lambda$ ;  $S_{\alpha\beta}$  – компоненты микроскопического тензора потока импульса (тензора напряжений).

При вычислении затухания временных корреляционных функций (2) пренебрегается кинетической частью микроскопического тензора потока импульса, т.е. рассматриваются такие времена, за которые в пространстве импульсов устанавливается равновесие. Соответственно выражение для микроскопического тензора напряжений  $S_{\alpha\beta}$  имеет вид [6]

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_{j\alpha} F_{j\beta}, \quad (3)$$

где  $r_{j\alpha}$  – проекция радиуса-вектора  $j$ -го атома на ось  $\alpha$  декартовой системы координат;  $F_{j\beta}$  – проекция на ось  $\beta$  силы, действующей на  $j$ -й атом.

Внутрицепные движения, масштаб которых мал по сравнению с размерами цепей, но велик по сравнению с размерами мономеров, как надежно установлено [7], ответственны за диссиацию в переходной зоне частот от стеклообразного состояния к высокоэластическому. В ненабухших эластомерах и полимерных расплавах такие полулокальные движения макромолекул хорошо описываются известной моделью Рауда. В этой модели цепь представляет собой последовательность броуновских частиц (бусин), связанных линейными (гармоническими) пружинами с нулевой равновесной длиной. В работе [4] было показано, что, согласно этой модели, модуль потерь в сетке любой структуры не зависит от деформации.

Однако при больших статических деформациях существенную роль играет конечная растяжимость цепей. В этом случае линейные пружины заменяются на нелинейные с потенциальной энергией

$$W(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}|) = -k_B T \ln P(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}|) \quad (4)$$

( $P(\mathbf{r})$  – равновесное распределение расстояний между соседними бусинами).

Как и в твердых телах, каждый атом упруго-активной цепи в полимерной сетке имеет свое среднее положение в пространстве. Поэтому бусины в процессе микроброуновского движения флюктуируют около своих средних положений. Данное обстоятельство и трудность решения нелинейных уравнений заставили ввести в работе [1] квазираузовскую модель линейных пружин с анизотропными жесткостями, зависящими от равновесных расстояний между соседними бусинами. Помимо этого коэффициенты трения бусин полагались не зависящими от деформации цепей.

Надежды, которые возлагаются на исследования деформационных зависимостей вязкоупругости, требуют всесторонней проверки предпосылок, лежащих в основе теории. В настоящее время для такой проверки может быть применено компьютерное моделирование. В данной работе методом столкновительной молекулярной динамики [8, 9] моделируются временные корреляционные функции  $K_{xxx}(t)$  ( $x$  – направление растяжения) и  $K_{yyy}(t)$  при различных растяжениях цепи. Сравнение будет сделано для простейшей модели полимерной цепи, состоящей из атомов, связанных свободносочлененными упругими пружинами. Результаты моделирования будут сопоставлены с этими же временными корреляционными функциями, вычисленными в квазираузовском приближении. Таким образом, главная цель настоящей работы – проверка квазираузовского приближения. Следует также отметить, что нам неизвестны другие работы, в которых были вычислены и(или) смоделированы временные корреляционные функции тензоров напряжения в растянутых цепях.

## МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Динамика системы описывается уравнениями Ньютона, включающими члены, которые учитывают взаимодействия частиц цепи с виртуальной средой (столкновительным термостатом) [8, 9]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_k \mathbf{p}_{i,k} \delta(t - t_{i,k}),$$

где  $i = 1, \dots, N$ ;  $\delta(t)$  – дельта-функция Дирака;  $\mathbf{p}_{i,k}$  – стохастический импульс силы, действующей на  $i$ -ю частицу со стороны виртуальной частицы в случайный момент времени  $t_{i,k}$ ;  $U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  – потенциальная энергия системы.

Виртуальные частицы массы  $m_0$  подчиняются максвелловскому распределению по скоростям:

$$P(\mathbf{v}_0) = \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}_0^2}{2k_B T}\right)$$

( $\mathbf{v}_0$  – скорость виртуальной частицы,  $T$  – температура внешней среды,  $k_B$  – постоянная Больцмана). Столкновения атомов цепи с виртуальными частицами генерируются с помощью случайного пуассоновского процесса со средней частотой столкновений  $\mu$ .

Полимерная молекула моделируется цепочкой из  $N$  атомов, положение которых определяется радиус-векторами  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ . Соседние атомы связаны упругими связями с потенциалом

$$U_b(r) = \frac{1}{2} k_b (r - b)^2 \quad (5)$$

Здесь  $b$  – равновесная длина связи,  $r$  – ее текущее значение,  $k_b$  – силовая постоянная, определяющая жесткость связи. Концевые частицы ( $1$  и  $N$ ) связаны с неподвижными точками  $\mathbf{r}_1^0$  и  $\mathbf{r}_N^0$ , расположенными на оси  $x$  на расстоянии  $d$ , гармоническими пружинами нулевой длины. Соответствующий потенциал имеет вид

$$U_f = \frac{1}{2} k_f [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0)^2 + (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N^0)^2] \quad (6)$$

Растяжение цепи характеризуется расстоянием  $d = |\mathbf{r}_1^0 - \mathbf{r}_N^0|$ .

В качестве основных единиц при моделировании взяты длина, масса и энергия. Все другие единицы – производные основных. Моделирование было проведено для цепей из 25 и 100 бусин при следующих значениях параметров: длина связи  $b = 1$ , масса бусины  $m = 1$ , температура  $k_B T = 1$ , упругие константы  $k_b = 100$ ,  $k_f = 100$ .

Параметры термостата  $m_0$ ,  $\mu$  связаны с вязкостью среды и должны удовлетворять условию, чтобы временные корреляционные функции, по-

лучаемые при моделировании, не зависели от этих параметров после перенормировки единицы времени. Для проверки этого условия временная корреляционная функция  $K_{xxxx}$  была вычислена для следующих наборов параметров:  $m_0 = 1$ ,  $\mu = 10$ ;  $m_0 = 0.1$ ,  $\mu = 100$ ;  $m_0 = 1$ ,  $\mu = 100$ . Результаты моделирования для этих наборов представлены на рис. 1а. Взяв первый набор параметров в качестве основного, изменим шкалу времени для остальных вариантов, положив  $t_k = t_0 \eta_k / \eta_1$ , где номер набора параметров  $k = 1, 2, 3$ ; коэффициент трения бусины в столкновительной среде  $\eta = 2\mu m_0 / (m + m_0)$  [8]. В нашем случае это приводит к умножению на 1 для первого набора, на 1.818 для второго набора и на 10 для третьего набора. Как следует из рис. 1б, такая перенормировка дает совпадение спадов  $K_{xxxx}$  на сравнительно больших временах. В следующем разделе эти времена будут определены более подробно с использованием параметров  $m_0 = 1$ ,  $\mu = 10$ .

Необходимо также отметить, что изменение упругой постоянной  $k_f$  в формуле (6) в 5 раз не повлияло сколько-нибудь заметно на результаты моделирования.

Программное обеспечение включает параллельные вычисления траекторий ансамбля независимых полимерных молекул ( $10^2$ – $10^3$  цепей). Для нахождения временных корреляционных функций и других структурных и динамических характеристик производится усреднение по траекториям и по ансамблю независимых молекул. Длина отдельной траектории обычно составляла  $\sim 10^5 t_0$  (или  $\sim 10^7$  шагов).

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Затухание временных корреляционных функций флуктуаций тензора напряжений при разном относительном растяжении цепи  $\epsilon = d/(N-1)b$  показано на рис. 2 в логарифмических (а, в) и полулогарифмических координатах (б, г). Здесь и далее мы ограничиваемся рассмотрением продольных  $K_{xxxx} = K_l$  и поперечных  $K_{yyyy} = K_c$  временных корреляционных функций, для остальных функций, входящих в правую часть формулы (1), характерно промежуточное поведение.

Как следует из рис. 1 и 2, имеются три области спада временных корреляционных функций: об-

ласть малых времен, промежуточная область степенного затухания и моноэкспоненциальное затухание при больших временах. Расхождения криевых в области малых времен на рис. 1 связаны с инерционными эффектами. В степенной области зависимость временных корреляционных функций от времени может быть представлена в виде

$$K_l = B_l(u)t^{-S_l(u)}, \quad K_c = B_c(u)t^{-S_c(u)} \quad (7)$$

Соответственно в экспоненциальной области

$$\begin{aligned} K_l &= C_l(u) \exp[-d_l(u)t], \\ K_c &= C_c(u) \exp[-d_c(u)t] \end{aligned} \quad (8)$$

Коэффициенты  $B_l(u)$ ,  $B_c(u)$ ,  $C_l(u)$  и  $C_c(u)$ , показатели  $S_l(u)$  и  $S_c(u)$  и скорости релаксации  $d_l(u)$  и  $d_c(u)$  определены из спада временной корреляционной функции в соответствующих координатах.

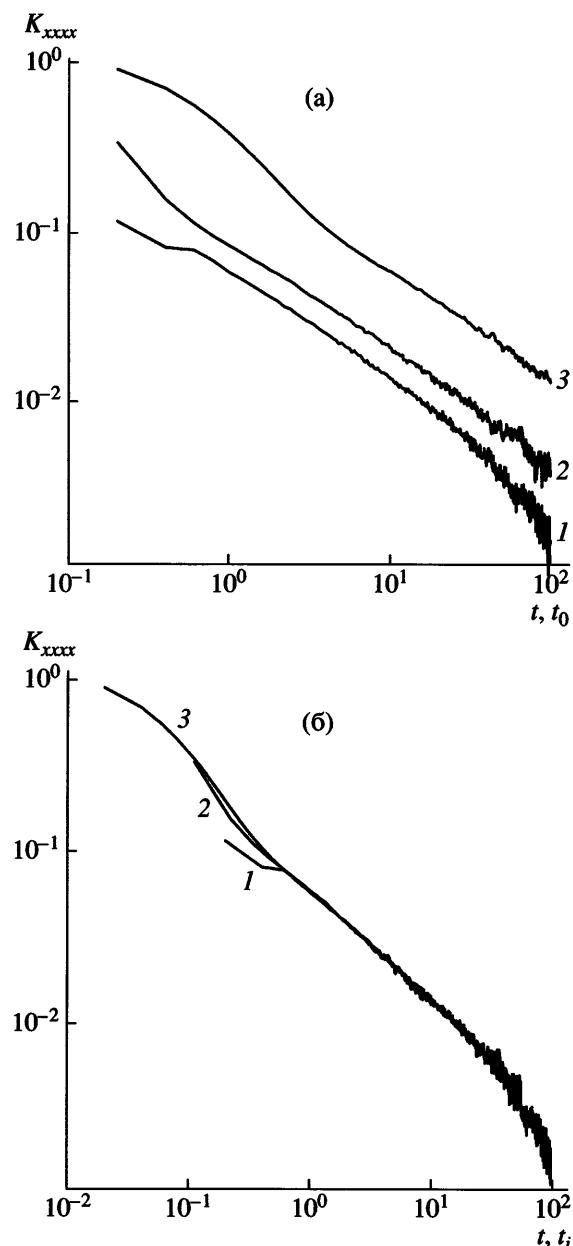
### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В работе [1] для поперечной и продольной временных корреляционных функций получены соотношения, которым можно придать вид

$$K_c = 2(k_B T)^2 \sum_{k=1}^N \exp(-t/\tau_{kc}) \quad (9)$$

$$K_l = 2(k_B T)^2 \sum_{k=1}^N [C_l \exp(-t/\tau_{kl}) + C_c \exp(-t/\tau_{kc})] \quad (10)$$

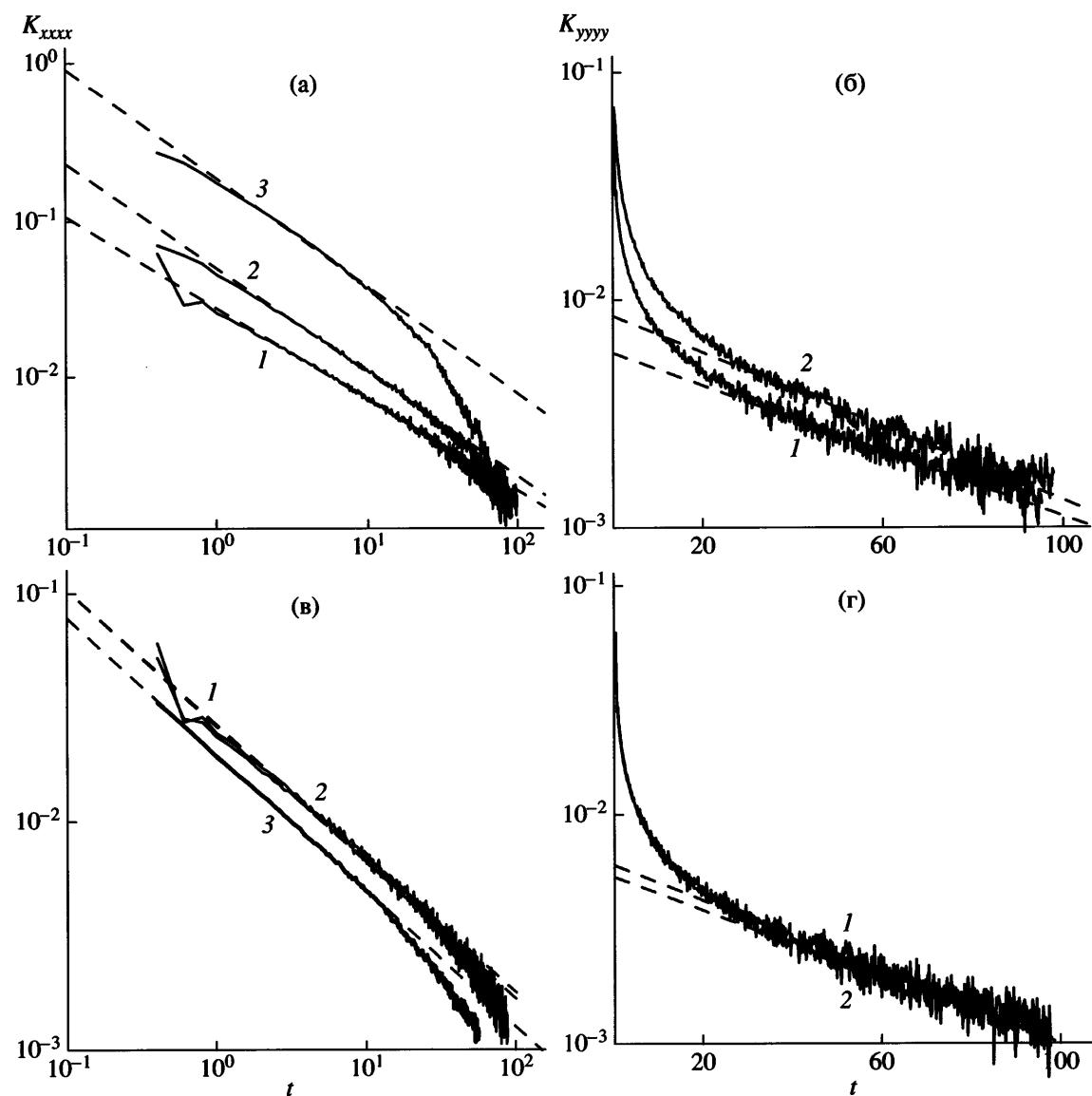
В квазираузовском приближении времена релаксации  $\tau_{kl}$  и  $\tau_{kc}$  и предэкспоненциальные множители  $C_l$  и  $C_c$  зависят от степени растяжения цепи. В данном приближении сохраняется интерпретация бусин как величин, огрубленно характеризующих положения субцепей, состоящих из многих атомов. Поэтому суммирование в выражениях (9) и (10) должно было идти до  $n = N/g$ , где  $g$  – число атомов в субцепи [2]. Однако на сравнительно больших временах, на которых наблюдается степенной спад, вклад членов с  $k > n$  мал, и для того, чтобы не увеличивать число параметров, мы положили  $g = 1$ .



**Рис. 1.** Временные корреляционные функции  $K_{xxxx}$  (компьютерное моделирование) при параметрах столкновительного термостата:  $m_0 = 1$ ,  $\mu = 1$  (1);  $m_0 = 0.1$ ,  $\mu = 100$  (2);  $m_0 = 1$ ,  $\mu = 100$  (3); а – в одной и той же шкале времени  $t_0$ , б – для перенормированных единиц времени:  $t_1 = t_0$ ;  $t_2 = 1.818t_0$ ;  $t_3 = 10t_0$ .  $N = 25$ ,  $u = 0.4$ .

В квазираузовском приближении времена релаксации и предэкспоненциальные множители выражаются через приведенную безразмерную силу натяжения цепи, концы которой разделены расстоянием  $d$ :

$$f(u) = \frac{b}{k_B T} W'[(N-1)bu] \quad (11)$$



**Рис. 2.** Временные корреляционные функции  $K_{xxxx}$  (а, б) и  $K_{yyyy}$  (в, г) (компьютерное моделирование) при различной кратности растяжения цепи  $u$ . Штриховые прямые аппроксимируют спад в степенной (а, в) и в экспоненциальной (б, г) областях.  $N = 25$ . а, в:  $u = 0.08$  (1), 0.4 (2), 0.8 (3); б, г:  $u = 0.08$  (1), 0.4 (2).

На основании соотношений, выведенных в работе [1], имеем

$$\tau_{kl}(u) = \frac{3}{f'(u)}\tau_k, \quad \tau_{kc}(u) = \frac{3u}{f(u)}\tau_k \quad (12)$$

Здесь  $\tau_k = \tau_N/\sin^2(\pi k/2N)$  – время релаксации  $k$ -й раузовской моды, выраженное через минимальное время релаксации  $\tau_N$ ;

$$C_l = \left(1 + \frac{uf''(u)}{2f'(u)}\right)^2, \quad C_c = \frac{1}{2}\left(\frac{uf'(u)}{f(u)} - 1\right)^2 \quad (13)$$

(Соотношения (12) были выведены также в работе [10].)

Чтобы стало возможным сравнение временных корреляционных функций, полученных моделированием, с вычисленными по формулам (9)–(13), нужно найти “уравнение состояния”  $f(u)$  для той же модели упругих свободносочлененных сегментов (5), на основании которой были проведены расчеты. С этой целью воспользуемся приемом, широко применявшимся для модели жестких свободносочлененных сегментов: найдем относительное растяжение  $u$  для цепи, концы

которой растягиваются постоянной силой  $F$ . Выразив силу  $F$  через приведенную силу  $f = bF/k_B T$ , получим функцию  $u(f)$ . С точностью до флуктуаций, которые для длинных цепей малы, можно считать обратную функцию  $f(u)$  искомым “уравнением состояния”. Функции  $u(f)$  для упругих свободносочлененных сегментов можно придать вид [11]

$$u = \frac{f}{\varepsilon} - \frac{1}{f} + \frac{(1+\varepsilon)\operatorname{cth}(f) + f}{\varepsilon + f\operatorname{cth}(f)}, \quad (14)$$

где безразмерный параметр жесткости сегментов

$$\varepsilon = k_b b^2 / k_B T \quad (15)$$

При выводе формулы (14) предполагалось, что  $\varepsilon \gg 1$ . В пределе  $\varepsilon \rightarrow \infty$  выражение (14) переходит в известную функцию Ланжевена:  $u = \operatorname{cth}(f) - 1/f$ . Поэтому соотношение (14) можно назвать обобщенной функцией Ланжевена для цепи свободносочлененных сегментов высокой, но конечной жесткости.

Подстановка в формулу (15) параметров, описанных выше, дает значение  $\varepsilon = 100$ .

Зависимости временной корреляционной функции от времени, построенные на основании соотношений (9)–(14) для  $\varepsilon = 100$ , как и при моделировании, имеют три области затухания и характерный вид, аналогичный кривой на рис. 1б. Разумеется, сравнивать области начального затухания, полученные при моделировании временной корреляционной функции, с результатами аналитических расчетов не имеет смысла, поскольку в этой области квазираузовская модель неприменима. В работе [11] показано, что зависимость  $f(u)$ , получаемая обращением функции (14), совпадает с результатами компьютерного моделирования тем точнее, чем длиннее цепь.

**Область степенного спада.** В области степенного спада теоретические временные корреляционные функции аппроксимируются соотношениями вида (7), но с показателем  $S$ , не зависящим от степени растяжения цепи. Однако он убывает, приближаясь к 0.5, при увеличении ее длины. Так, при  $N = 25$  параметр  $S = 0.6$ , а при  $N = 100$   $S = 0.54$ . Напротив, данные моделирования демонстрируют (рис. 3) зависимость показателя от степени

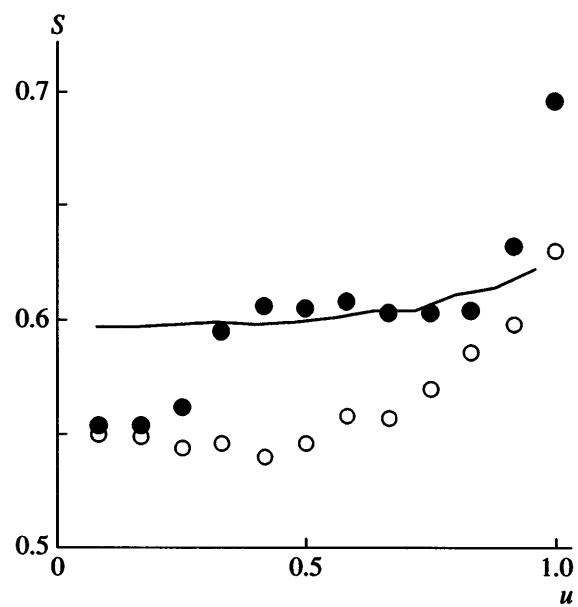


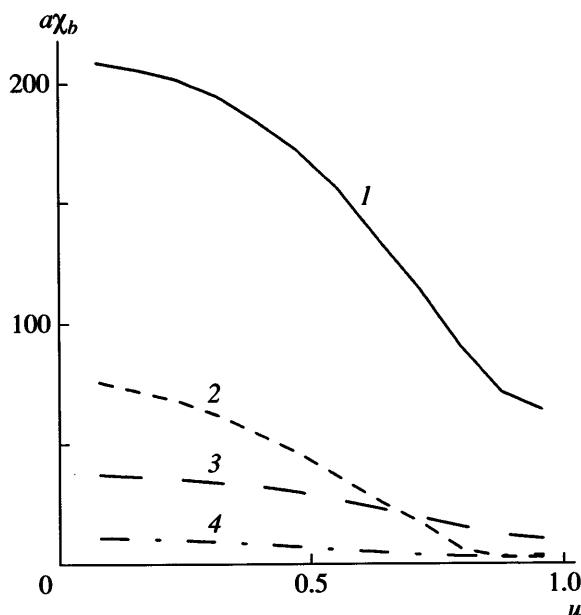
Рис. 3. Зависимость показателей степенного спада временной корреляционной функции от растяжения цепи  $u$ . Результаты моделирования для  $K_{xxxx}$  (темные точки) и для  $K_{yyyy}$  (светлые), сплошная линия – аналитическая теория.  $N = 25$ .

растяжения, причем для временных корреляционных функций  $K_l$  и  $K_c$  она разная. Можно предположить, что зависимость  $S(u)$  связана с влиянием концов цепи, которое должно уменьшаться с ростом ее длины. Например, величина  $S(1) - S(0)$  при  $N = 25$  в ~2 раза больше, чем при  $N = 100$ .

В качестве границ областей степенного спада были приняты точки, для которых в логарифмических координатах относительное отклонение от линейной аппроксимации составляло 1%. Ширина области степенного спада растет с увеличением  $N$ , с растяжением уменьшается и смещается в область коротких времен. Это поведение иллюстрируется на рис. 4. Масштабный множитель  $a$  позволяет все кривые разместить на одном рисунке.

Аналогичные закономерности наблюдаются для результатов, полученных моделированием (рис. 2а, 2в).

Сравнение зависимостей коэффициентов  $B_l$  и  $B_c$  от степени растяжения  $u$ , полученных при моделировании, с результатами, вытекающими из соотношений (9)–(15), представлено на рис. 5. Произвольность единиц времени приводит к тому, что коэффициенты  $B_l$  и  $B_c$  определяются с



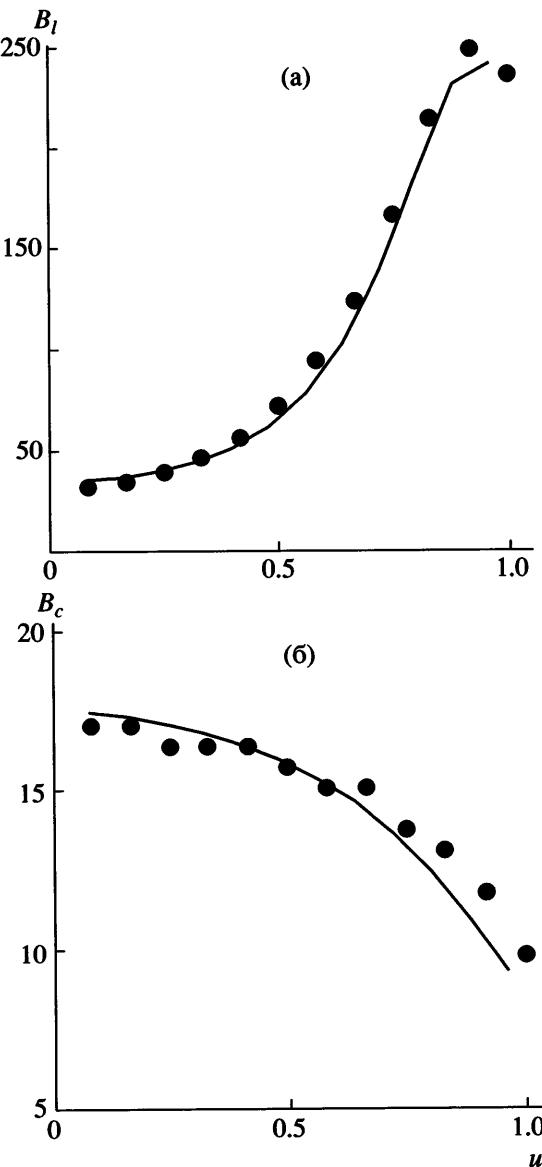
**Рис. 4.** Зависимость границ областей степенного спада  $\chi_b = t_b/\tau_N$  временной корреляционной функции  $K_{xxxx}$  от растяжения цепи и ее длины: 1 – нижняя граница, 2 – верхняя граница при  $N = 100$ ; 3 – нижняя граница, 4 – верхняя граница при  $N = 25$ ; масштабный множитель  $a = 1$  (1, 3), 20 (2) и 10 (4).

точностью до постоянного множителя, поэтому кривые на рисунке совмешались умножением полученных при моделировании величин  $B_l$  на  $1.23 \times 10^3$  и  $B_c$  на 671.5. Как видно, совпадение вплоть до значений  $u$ , близких к единице, можно считать очень хорошим.

**Область экспоненциального спада.** Рассмотрим вначале более простую поперечную временную корреляционную функцию. В соответствии с выражением (9) ее зависимость от степени растяжения определяется только поперечными временами релаксации  $\tau_{kc}$ . При больших временах спад  $K_c$  со временем становится моноэкспоненциальным с максимальным временем релаксации, зависимость которого от растяжения определяется, согласно формуле (13), соотношением

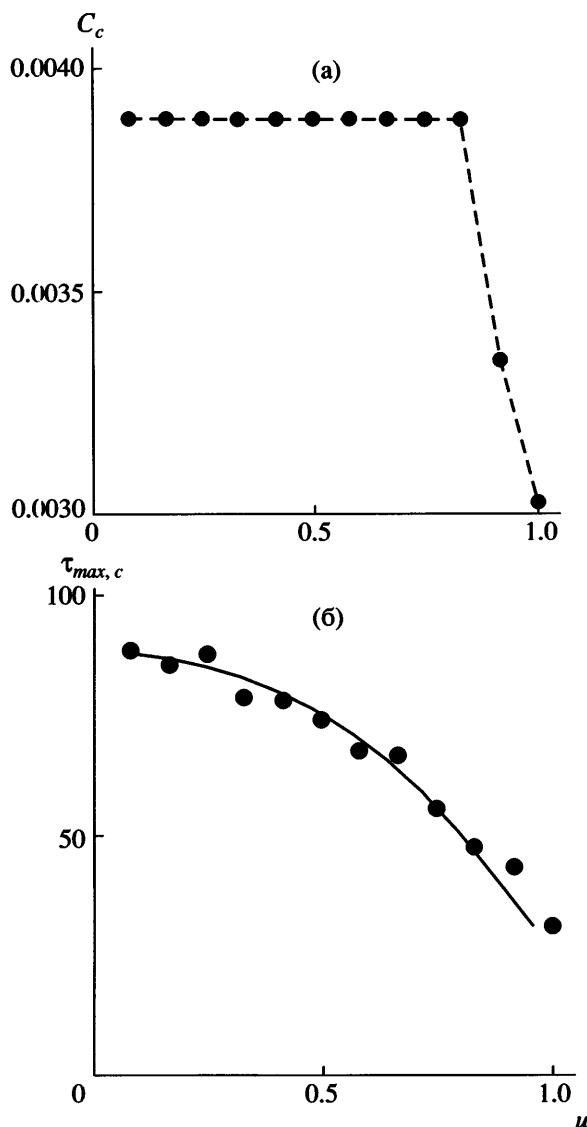
$$\tau_{max,c} = \frac{3u}{f} \tau_{max}, \quad (16)$$

где  $\tau_{max}$  – максимальное время релаксации в модели Рауза. Результаты моделирования для максимального времени релаксации и предэкспоненциального множителя, фигурирующих во втором



**Рис. 5.** Зависимость от степени растяжения  $u$  коэффициентов степенной аппроксимации спада временных корреляционных функций  $K_{xxxx}$  (а) и  $K_{yyyy}$  (б), точки – компьютерное моделирование, сплошные линии – аппроксимация аналитического соотношения,  $N = 25$ .

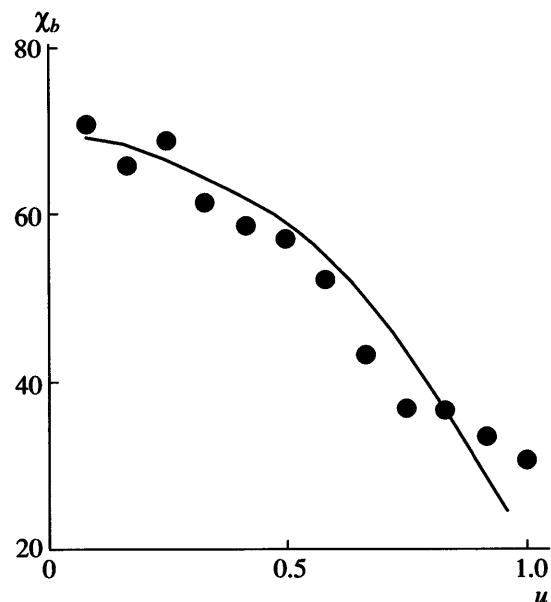
выражении (8), сопоставлены с теоретическими результатами на рис. 6. В широкой области значений  $u$  множитель  $C_c$  не меняется (см. формулу (9)). Резкое снижение  $C_c$  при предельных степенях растяжения теорией не описывается. Возможно, что такое снижение представляет собой артефакт, вызванный большим изменением  $\tau_{max}$  в этой области. Аналитическая зависимость  $\tau_{max,c}$  от  $u$ , даваемая соотношениями (16) и (12), хорошо



**Рис. 6.** Сравнение результатов компьютерного моделирования и аналитической теории в области экспоненциального спада для временной корреляционной функции  $K_{yyy}$ : а – зависимость предэкспоненциального множителя от растяжения цепи  $u$  по результатам вычислительных экспериментов (штриховая линия проведена для наглядности); б – зависимость максимального поперечного времени релаксации от  $u$  (точки – компьютерное моделирование, сплошная кривая – аналитическая теория).  $N = 25$ .

соотносится с кривой, полученной при моделировании (рис. 6б). Граница области экспоненциального спада смещается с растяжением в сторону малых времен (рис. 7). Заметим, что и из аналитической теории и из компьютерного эксперимента следует

$$K_{yyy} = 2K_{yzz}$$



**Рис. 7.** Зависимость границы экспоненциального спада  $\chi_b = t_b/\tau_N$  временной корреляционной функции  $K_{yyy}$  от растяжения цепи  $u$ : точки – компьютерный эксперимент, кривая – аналитическая теория.  $N = 25$ .

Ситуация с продольной временной корреляционной функцией более сложная. Из выражения (10) следует, что в  $K_l$  вносят вклад и продольные, и поперечные времена релаксации. Кроме того, от растяжения зависят предэкспоненциальные множители. Проанализируем зависимость (10), представив ее в виде суммы двух вкладов:

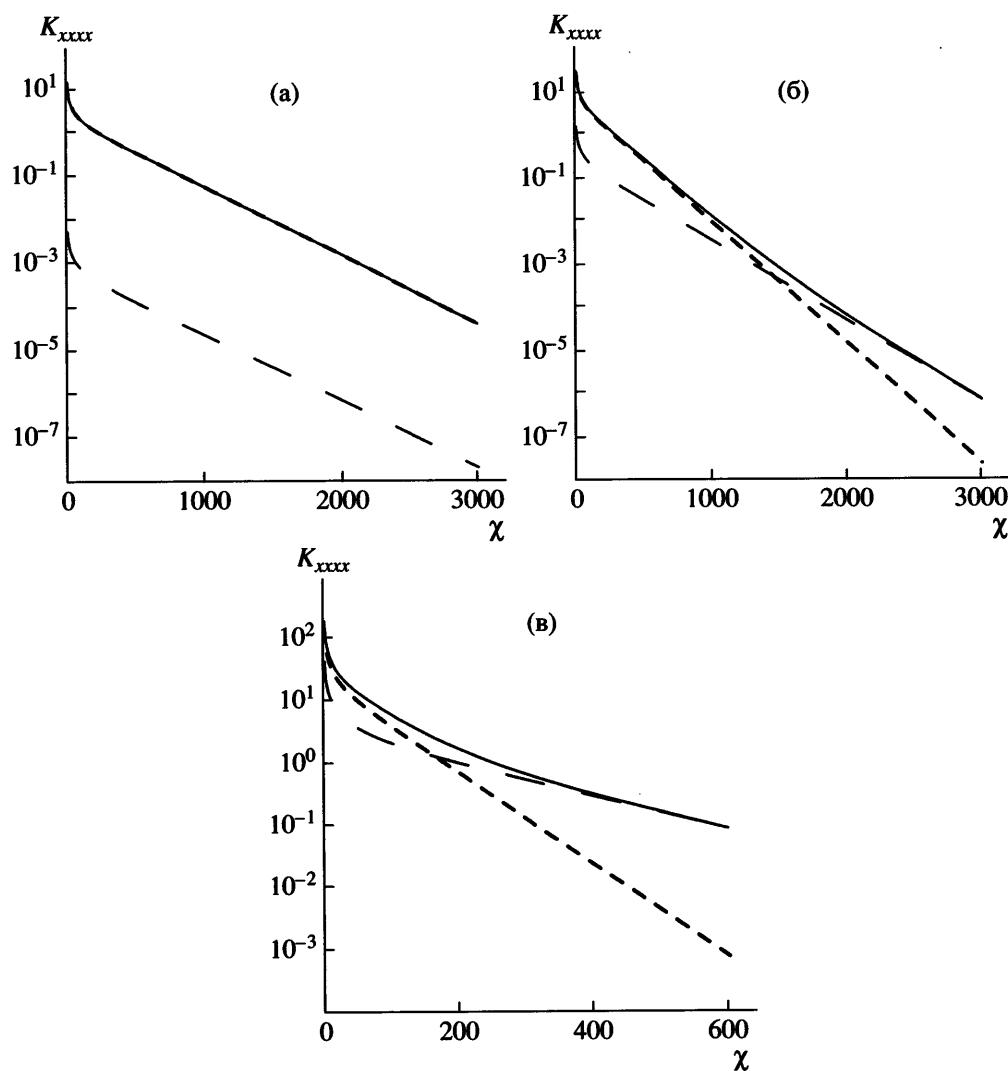
$$K_l = K_{xxxx}^l + K_{xxxx}^c \quad (17)$$

Для максимального продольного времени релаксации, согласно первому выражению (12), имеем

$$\tau_{max,l} = \frac{3}{f'} \tau_{max} \quad (18)$$

На рис. 8 построены кривые, вытекающие из выражений (10)–(14) для временной корреляционной функции, в зависимости от приведенного времени  $\chi = t/\tau_N$  при разной степени растяжения цепи, где  $\tau_N$  – минимальное время релаксации в модели Рауза.

Сопоставление с данными моделирования деформационных зависимостей максимальных времен релаксации (выражения (16) и (18)) и предэкспоненциальных множителей (формула (13) с



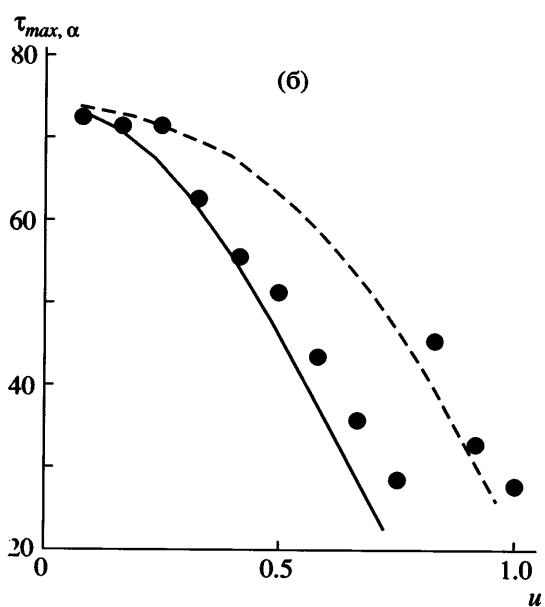
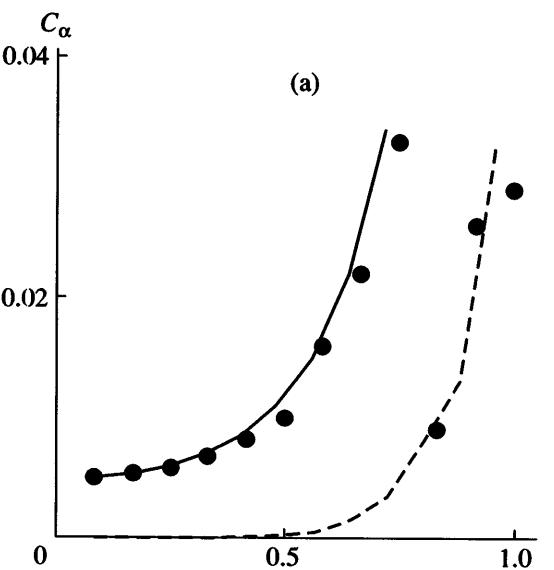
**Рис. 8.** Аналитические зависимости  $K_{xxxx}$  (сплошная линия),  $K_{xxxx}^I$  (пунктирная),  $K_{xxxx}^c$  (штриховая) от  $\chi = t/\tau_{N+1}$ ,  $u = 0.16$  (а),  $0.56$  (б) и  $0.8$  (в).  $N = 25$ .

учетом (11)) в области моноэкспоненциального спада  $K_l$  представлено на рис. 9.

При малой степени растяжения вклад  $K_{xxxx}^c$  не заметен (рис. 8а). Это связано с малостью предэкспоненты  $C_c$  (рис. 9а), определяемой вторым выражением (13). Времена релаксации, продольные и поперечные, при этом еще близки (рис. 9б). В промежуточной области между большими и малыми величинами степени растяжения, согласно теории, появляются две разделенные во времени области экспоненциального спада (рис. 8б). Данные моделирования иллюстрируют это обстоятельство (рис. 10). При большой степени растяжения спад временной корреляционной функции

определяется вкладом  $K_{xxxx}^c$ , поскольку продольные времена релаксации уменьшаются намного быстрее поперечных времен (рис. 9б), что ведет к быстрому убыванию вклада  $K_{xxxx}^I$  (рис. 8в). Масштабный коэффициент на рис. 9а и 9б одинаков для обеих теоретических зависимостей.

Результаты сравнения аналитических зависимостей максимальных времен релаксации и зависимостей, вытекающих из компьютерного эксперимента (рис. 6 и 9), позволяют полагать, что для крупномасштабных движений цепи изменения времен релаксации с растяжением в основном определяются изменением ее жесткости. Это со-

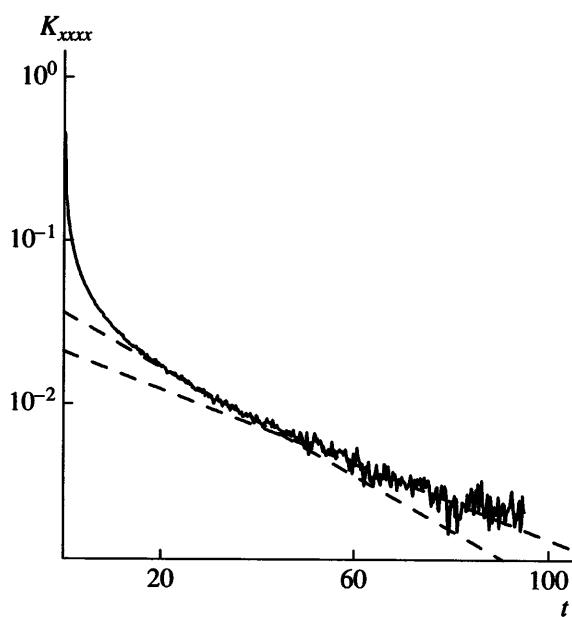


**Рис. 9.** Сравнение результатов компьютерного моделирования (точки) и аналитической теории (кривые) в области экспоненциального спада для зависимостей предэкспоненциальных множителей  $C_\alpha$  временной корреляционной функции  $K_{xxxx}$  и максимальных времен релаксации  $\tau_{max,\alpha}$  ( $\alpha = l, c$ ) от  $u$ . а: сплошная линия –  $C_l$ , штриховая –  $C_c$ ; б: сплошная линия –  $\tau_{max,l}$ , штриховая –  $\tau_{max,c}$ .  $N = 25$ .

гласуется с результатами, полученными методом броуновской динамики в работе [12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследуемый вклад в релаксационные модули в растянутых цепях из упругих свободносочле-



**Рис. 10.** Временная корреляционная функция  $K_{xxxx}$ , полученная компьютерным моделированием при растяжении цепи  $u = 0.72$ ;  $N = 25$ . Штриховые линии указывают на существование двух областей экспоненциального спада, следующих из формулы (17).

ненных сегментов зависит от времени, степени растяжения цепи  $u$ , а также от длины цепи и жесткости сегментов. Основное внимание в данной работе уделено зависимостям временных корреляционных функций флуктуаций микроскопического тензора напряжений от времени и степени растяжения. Сравнение предсказаний аналитической теории, основанной на квазираузовском приближении, введенном в работах [1, 2], с результатами компьютерного моделирования показывает, что теория с удивительной точностью описывает зависимости продольных и поперечных временных корреляционных функций от степени растяжения. Напротив, о совпадении временных зависимостей говорить можно не всегда, однако многие особенности затухания временных корреляционных функций теория описывает в согласии с результатами моделирования. К таким особенностям относится разделение спада этих функций на три области, причем в промежуточной области наблюдается степенное затухание, а в длинновременной –monoэкспоненциальное. Область степенного спада с растяжением цепи сужается и смещается в сторону коротких времен; область экспоненциального спада, наоборот,

с растяжением увеличивается, а ее граница также смещается в сторону малых времен.

Зависимость показателей степенного затухания от степени растяжения представляет собой наиболее заметное расхождение теории и результатов моделирования, что указывает на необходимость дальнейшего уточнения теории.

Основные расчеты, представленные в настоящей работе, были проведены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
2. Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
3. Боднева В.Л., Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 676.
4. Хазанович Т.Н. // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 980.
5. Khazanovich T.N. // Constitutive Models for Rubber / Ed. by P.-E. Aulrel, L. Kari. London: Taylor and Francis Group, 1996. V. 4. P. 209.
6. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Lemak A.S., Balabaev N.K. // Molec. Simul. 1995. V. 15. № 4. P. 203.
9. Lemak A.S., Balabaev N.K. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. № 15. P. 1685.
10. Harfield J.W., Quake S.R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3548.
11. Балабаев Н.К., Хазанович Т.Н. // Тез. докл. научной конференции "Полимеры 2008". М.: ИХФ РАН, 2008. С. 5.
12. Неелов И.М., Люлин А.В., Торчинский Ф.И., Даринский А.А., Кук Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1394.

### Viscoelasticity of Stretched Polymer Chains: Analytical Theory and Computer-Aided Simulation

N. K. Balabaev<sup>a</sup>, I. P. Borodin<sup>b</sup>, and T. N. Khazanovich<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 4, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia

<sup>b</sup> Kostroma State Technological University,  
ul. Dzerzhinskogo 17, Kostroma, 156005, Russia

<sup>c</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: balabaev@impb.psn.ru; khaz@center.chph.ras.ru

**Abstract**—The viscoelasticity of stretched polymer chains has been studied by the method of collisional dynamics. To this end, time correlation functions of the fluctuations of the microscopic stress tensor are modeled and relaxation moduli are expressed. Before, for stretched polymer networks, correlation functions used to be calculated in terms of an approximate theory that allowed one to estimate the strain dependences of loss modulus. The calculated dependences are shown to agree qualitatively with the results of measurements performed over a wide interval of strains, including prefracture strains. This theory is verified by comparing the time correlation functions of stress tensor fluctuations for a single stretched chain; these functions are found by computer-aided simulation and calculated on the basis of the existing analytical theory. In this case, a simple theory is adopted according to which a polymer molecule represents a chain composed of N atoms connected by freely jointed elastic bonds. The first and Nth atoms of this chain are attached by harmonic springs to immobile points located at a fixed distance. The decay of time correlation functions under study can be resolved into three stages. After a short initial interval provided by local motions, one can observe a region of power-law decay, which is followed by monoexponential decay at long times. The results of computer-aided simulation generally agree with the predictions of analytical theory. Certain discrepancies primarily concern the dependences of the exponent of power-law relaxation on the degree of chain stretching.