

### 1.4.3. Диссипативная функция вязкоупругих динамических моделей цепи — внутреннее трение

Как уже отмечалось в разд. 1.3, основной причиной диссипации энергии при микроброуновском движении макромолекул в растворе является внешнее трение, т. е. трение звеньев цепи по отношению к

движущемуся (или покоящемуся) растворителю, которое в простейшем случае задается соотношением Стокса.

Для динамической модели, состоящей из  $N$  ЦВС, характеризуемых коэффициентом трения  $\zeta$ , диссипативная функция протекаемой цепи (т. е. при отсутствии гидродинамических взаимодействий) имеет вид (в покоящемся растворителе):

$$R = 1/2 \zeta \sum_j (\dot{x}_j^2 + \dot{y}_j^2 + \dot{z}_j^2)$$

Этой диссипативной функции отвечает сила трения, действующая на  $j$ -й ЦВС:

$$\vec{f}_j = -(\partial R / \partial \vec{r}_j); \quad f_{x,j} = -(\partial R / \partial \dot{x}_j) = -\zeta \dot{x}_j, \dots$$

В движущейся жидкости:  $f_{x,j} = -\zeta [\dot{x}_j - v_{ж,x}(\vec{r}_j)]$ , где  $v_{ж,x}$  — соответствующая составляющая скорости жидкости.

Изучение динамических вязкоупругих свойств растворов макромолекул, как сравнительно низкочастотных и крупномасштабных (динамическое двойное лучепреломление в стационарном потоке), так и высокочастотных и мелкомасштабных (дизлектрическая релаксация, высокочастотная динамическая вязкость — сдвиговая и объемная) указывает на необходимость введения важной динамической характеристики макромолекул — внутренней вязкости. Эта характеристика учитывает дополнительные внутрицепные процессы диссипации энергии, не связанные непосредственно с наличием внешней вязкой среды (матрицы, растворителя). На существование внутренней вязкости впервые указано В. Куном и Г. Куном.

Наличие внутренней вязкости приводит к тому, что цепочка с запаздыванием реагирует на внешнее воздействие, даже при нулевой внешней вязкости. Главная причина возникновения внутренней вязкости, как было отмечено еще Куном, обусловлена заторможенностью внутреннего вращения в полимерной цепи, т. е. необходимостью преодоления энергетических барьеров внутреннего вращения. Согласно этой концепции внутреннее трение является близкодействующим диссипативным эффектом (рис. 1.8).

Внутреннюю вязкость в многосегментные динамические вязкоупругие модели цепи впервые ввел Сёрф [74]. Позже де Жен высказал гипотезу о возможности второго механизма внутреннего трения в макромолекулах в растворе [21, с. 222]. Согласно де Жёну, дополнительная диссипация энергии происходит

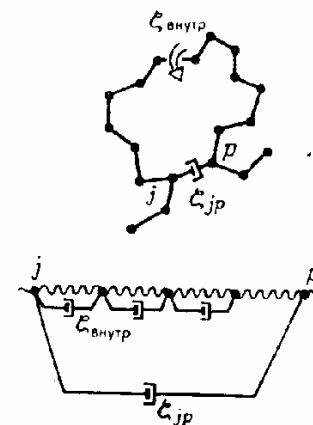


Рис. 1.8. Различные типы внутренней вязкости (вязкоупругая модель цепи с внутренней вязкостью).

Близкодействующая  $\zeta_{внутр}$  и за счет контактов удаленных по цепи звеньев  $\zeta_{jp}$ .

при возникновении контактов между удаленными по контуру цепи, но случайно сблизившимися в пространстве, звеньями. Очевидно, что интенсивность этого второго дальнотействующего механизма внутреннего трения определяется вероятностью столкновений звеньев цепи. Она должна убывать при разбухании клубков в хороших растворителях и расти в плохих.

Некоторые вопросы, касающиеся проявления внутреннего трения и наиболее вероятной природы его, обсуждаются в гл. II.

К сожалению, пока не разработан однозначный и простой рецепт построения хотя бы и приближенной диссипативной функции для вязкоупругих динамических моделей цепи с внутренним трением, подобный рецепту построения эффективного квазиупругого потенциала по заданной статистической микроструктуре.

В то же время некоторые авторы (Кун, Сёрф, де Жен и др.) предложили ряд интуитивных, но в достаточной мере самосогласованных и физически обоснованных типов диссипативной функции (или типов сил внутреннего трения). Так, для простейшей динамической модели ГСЦ диссипативная функция, описывающая близкоедействующее внутреннее трение, может быть представлена в простейшей форме:

$$R_{\text{внутр}} = 1/2 \zeta_{\text{внутр}} \sum_j [(\dot{x}_j - \dot{x}_{j-1})^2 + (\dot{y}_j - \dot{y}_{j-1})^2 + (\dot{z}_j - \dot{z}_{j-1})^2] \quad (1.28)$$

При этом уравнения движения остаются линейными и разделяются для  $x$ ,  $y$  и  $z$  координат всех ЦВС. Тогда  $x$ -я составляющая силы внутреннего трения, действующего на  $j$ -й ЦВС со стороны  $(j+1)$ -го будет:

$$\vec{f}_{x, j+1 \rightarrow j} = -\zeta_{\text{внутр}} (\dot{x}_j - \dot{x}_{j+1}); \quad f_{x, j \rightarrow p} = 0 \quad (\text{если } |j-p| > 1)$$

В действительности в реальной цепи сила внутреннего трения должна быть направлена вдоль оси субцепи и скорее иметь вид:

$$\vec{f}_{j+1 \rightarrow j} = -\zeta_{\text{внутр}} \frac{\vec{r}_{j, j+1}}{r_{j, j+1}} \dot{r}_{j, j+1}$$

Однако даже такая простейшая форма привела бы к нелинейным уравнениям движения. Поэтому используют более простое приближение типа (1.28), но зачастую применяют специальные приближенные процедуры, исключая артефактное возникновение внутреннего трения при вращении элемента как целого, которое проявляется при использовании (1.28). При изучении локальной динамики в длинных цепях вклад вращений как целого мал, и использование соотношений типа (1.28) может быть корректным.

В случае внутреннего трения за счет контактов между удаленными звеньями парная сила трения  $f_{j \rightarrow p}$  уже отлична от нуля при любых  $|j-p|$  и можно положить

$$f_{x, p \rightarrow j} = -(\zeta_{\text{внутр}})_{j p} (\dot{x}_j - \dot{x}_p) \quad (1.29)$$

где  $(\zeta_{\text{внутр}})_{j p}$  зависит от расположения звеньев вдоль контура цепи.

Для длинных цепей при пренебрежении краевыми эффектами:  $\zeta_{j p} = \zeta (|j-p|)$ .

Диссипативная функция, соответственно, будет иметь вид (для  $x_j$ ):

$$R = 1/2 \sum_{j \neq p} \zeta_{j p} (\dot{x}_j - \dot{x}_p)^2 = 1/2 \sum (R_{\text{внутр}})_{j p} \dot{x}_j \dot{x}_p$$

При использовании более детализованных динамических вязкоупругих моделей вид  $R_{j p}$  усложняется в основном за счет взаимодействий близких по цепи звеньев [40, 74, 75].

Наличие жестких связей в цепи (валентных связей и углов) также приводит к дополнительным корреляциям скоростей разных частиц цепи и к изменению вида диссипативной функции, а, следовательно, и внутреннего трения для выделенного набора скоростей декартовых координат. Более того, оказалось, что динамические свойства даже для свободно-сочлененной цепи (или цепи со свободным внутренним вращением) таковы, как если бы в цепи существовало, хотя и сравнительно небольшое, внутреннее трение. В диссипативной функции цепи появляются недиагональные члены [76].

Корреляция броуновских сил, действующих на разные элементы цепи, также ведет к появлению недиагональных членов в диссипативной функции [77].

В целом можно сказать, что существуют такие факторы, как загроможденность внутреннего вращения, жесткие связи, корреляция броуновских сил, наличие объемных боковых групп, жестко связанных с цепью, протяженное распределение трения вдоль элементов цепи и, наконец, локальные гидродинамические взаимодействия, которые приводят к недиагональной форме диссипативной функции  $R_{j p}$ , что эквивалентно наличию внутреннего трения (в широком смысле слова) (см. гл. VI).

Полуэмпирическое введение внутреннего трения в вязкоупругие динамические модели позволяет предсказать ряд новых закономерностей релаксационного поведения, отсутствующих в динамических моделях без внутреннего трения.

Сопоставление результатов строгих аналитических молекулярных теорий, данных моделирования динамики на ЭВМ с результатами теории для вязкоупругой динамической модели цепи с эмпирически введенными коэффициентами внутреннего трения позволит установить параметры внутреннего трения, которые следует вводить в более простые вязкоупругие модели цепи.

В заключение отметим, что, как следует из молекулярных теорий, в цепях с большими энергетическими барьерами внутреннего вращения  $U_0$  преодоление их — основная причина внутреннего трения. Поэтому цепочки с большим внутренним трением являются кинетически жесткими — в соответствии с введенной ранее терминологией.