II.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

II.3.1. Гидродинамические и объемные эффекты и времена релаксации в отдельной цепочке

Для анализа времен релаксации полимерной цепи с гидродинамическим взаимодействием и при наличии объемных эффектов удобно использовать уравнения движения для проекций ГСЦ [см. уравнения (I.14), (I.15) и (I.20)]. В этих уравнениях гидродинамические взаимодействия включены в тензор подвижности H, а объемные эффекты учитываются при помощи эффективного потенциала $U_{эф}$.

В качестве первого приближения для оценок зависимости времен релаксации от пространственного масштаба движения (от волнового числа k) могут быть использованы нормальные координаты (или собственные векторы) для динамической модели бесконечно длинной (или циклической) цепи [см. уравнение (II.4)]:

$$u_j \sim (1/\sqrt{N}) \sum_k \exp(ijk)\, q(k) \exp[-\lambda(k)\, t] \qquad (II.17)$$

Задача о численном определении точных значений собственных векторов и собственных значений матрицы HA для динамических моделей цепи с гидродинамическим взаимодействием, в которых учитывалась конечность цепи и менялся параметр гидродинамического взаимодействия, решалась в работах [61, 85, 88, 89]. Результаты этих расчетов нашли применение в теориях динамической вязкости [90] и внутримолекулярных столкновений [85]. Однако для качественного и наглядного суждения о влиянии объемных и гидродинамических взаимодействий на времена релаксации можно использовать более простое приближение (II.17).

Подставляя (II.17) в уравнения (I.15), находим времена релаксации $\tau(k)$ в форме

$$\tau(k)^{-1} \simeq \lambda(k) = 2\lambda_H(k)\, \lambda_{U_{эф}}(k)\, (1 - \cos k)\, \zeta^{-1}$$

где λ_H и $\lambda U_{эф}$ – собственные значения тензора подвижности H и матрицы эффективного потенциала $U_{эф}$ (см. разд. I.3).

В приближении (II.17) выражение для λ_H представляется как

$$\lambda_H(k) \approx \left(1 + \frac{\zeta}{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{p=1}^{N} T_{|j-p|} \cos|j-p|\,k\right)$$

где $T_{|j-p|}$ – компоненты предусредненного тензора Озеена.

Для самых мелкомасштабных (в рамках данной динамической модели) движений $k \to \pi$ имеем:

$$\lambda_H(k) \approx \left[1 + \zeta \sum_{|j-p|=1}^{N} T_{|j-p|} (-1)^{j-p}\right] \qquad (II.18)$$

Второе слагаемое в (II.18) отрицательно и, следовательно, подвижность данной мелкомасштабной нормальной моды при „включении" гидродинамических взаимодействий падает. В [91] показано, что начальное время релаксации $\tau_н$ для локальных движений выделенного элемента цепи [см. разд. (II.1.3)], соответственно, растет при увеличении параметра гидродинамического взаимодействия $h = h^*s$ (см. разд. I.3): $\tau_н^{-1} = 1/\tau_н(h=0)\,(1 - \sqrt{2h})$.

Для крупномасштабных движений ($k \ll \pi$) при наличии гидродинамических и объемных взаимодействий

$$\lambda_H(k) \sim 1 + \text{const}\, \frac{\zeta}{\eta l} \int_0^N \frac{ds}{s^\nu} \cos sk \qquad (II.19)$$

в силу зависимости $T_{jp} = \sqrt{2h^*}/[\langle r_{jp}^2 \rangle / l]$ компонент предусредненного тензора T_{jp} от $\langle r_{jp}^2 \rangle$.

Асимптотическое „длинноволновое" ($k \to 0$) поведение для $\lambda(k)$ сразу получается из (II.19) при $N \to \infty$. Вводя безразмерную переменную $y = sk$, после интегрирования (II.19) получаем

$$\lambda_H(k) \approx 1 + \frac{\zeta}{\eta l} \frac{\text{const}}{k^{1-\nu}} \approx \frac{\zeta}{\eta l} \frac{C}{k^{1-\nu}}$$

Для самой крупномасштабной внутрицепной моды со временем τ_{max}, т. е. пульсации проекций вектора $\vec{h}$, имеем $k_{min} \sim \pi/N$. Тогда для длинной цепи ($\text{const}/k^{1-\nu} \geq 1$) получаем фактор $\lambda_H(k_{min})$:

$$\lambda_H(k_{min}) \sim \frac{\zeta}{\eta l} N^{1-\nu} \sim \frac{N}{\langle h_N^2 / l^2 \rangle^{1/2}}$$

Для второго фактора $\lambda_{U_{эф}}$ в $\tau(k)^{-1}$ по аналогии с (II.11) или (II.14) находим

$$\lambda_{U_{эф}}(k) = k_Б T / [M^2(k)/N]_{N \to \infty} \qquad (II.20)$$

где

$$\vec{M}(k) \sim \sum_j \exp(ijk)\vec{e}_j \sim \sqrt{N}\vec{q}(k) \qquad (II.21)$$

$q(k)$ – N-мерный вектор k-й нормальной координаты $(\vec{q} = q_x e_x + q_y \vec{e}_y + q_z \vec{e}_z)$.

Если решать задачу, используя в качестве динамических переменных координаты ЦВС (x_j), а не самих ГСЦ (u_j), то в теории появятся сходные с (II.20) и (II.21) линейные комбинации, но не от u_j, а от x_j [92]. В разд. I.3 уже обсуждалась взаимосвязь матриц $V_{jp} = \langle u_j u_p \rangle$ и $U_{эф}$. В силу (I.16), (II.20) и (II.21) также просто связаны и их собственные значения для данного k [в приближении (II.17)]:

$$\lambda_{U_{эф}}(k) = k_Б T \lambda_V^{-1}(k)$$

При наличии объемных эффектов [3, 21, 61] $\langle r^2(s) \rangle \sim s^{2\nu}$; с использованием (I.11), находим (полагая $|j-p| = s$):

$$2\langle u(0)\,u(s)\rangle \sim 2\nu(2\nu-1)/s^{2(1-\nu)} \qquad (II.22)$$

Простые оценки (II).20) при учете (II.22) приводят к зависимостям: $\langle M^2(k)/N \rangle \sim 1/k^{2\nu-1}$ и $\lambda_{U_{эф}}(k) \sim k^{2\nu-1}$.

Объединяя результаты учета гидродинамических [в $\lambda_H(k)$] и объемных [в $\lambda_{U_{эф}}(k)$] эффектов и вклад фактора $(1-\cos k) \sim k^2/2$ для гидродинамически непроницаемых длинных клубков получаем: $\tau(k)^{-1} \sim \sim \tau_0^{-1} k^{3\nu}$.

Для непротекаемой ГСЦ (при $N \gg 1$) без объемных эффектов $\nu = = 1/2$ получаем известное соотношение [59]: $\tau(k)^{-1} \sim \tau_0^{-1} k^{3/2}$.

Наконец, для максимального времени релаксации $(k \sim \pi/N)$ в рассматриваемом приближении имеет для гидродинамически непроницаемой ГСЦ: $\tau_{max} \sim \tau_0 N^{3\nu}$ или $\tau_{max} \sim \eta \langle h^2 \rangle^{3\nu}$.

Полученные результаты для дисперсионной зависимости $\tau(k)$ могут быть легко поняты и проиллюстрированы на динамической вязкоупругой гантельной модели (рис. II.5). Сопоставим каждой нормальной моде вязкоупругую гантель, размеры которой имеют порядок области периодичности данной нормальной моды [т. е. $\Lambda(k) \sim \pi(k)$].

Наличие гидродинамических взаимодействий (при больших N и малых k) эквивалентно эффективному увлечению растворителя, т. е. непротекаемости в масштабе $\Lambda(k)$. Тогда каждое $\tau(k)$ можно рассматривать как характерное время гантели из шаров с гидродинамическим радиусом, пропорциональным: $R_Г(k) \sim \sqrt{\langle h^2(NN) \rangle} \sim lN^\nu(k) \sim l\Lambda^\nu$ и со статистической квазиупругой силой с коэффициентом упругости: $K(k) \sim [k_Б T/\langle h^2(k) \rangle] \sim \sim [k_Б T/l^2 N^{2\nu}(k)] \sim [k_Б T/l^{2\nu} \Lambda^\nu]$.

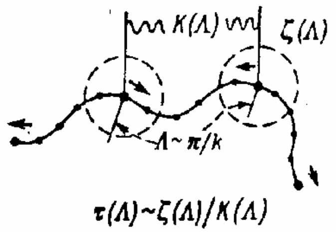

Рис. II.5. Эффективные коэффициенты трения $\zeta(\Lambda)$ и упругости $K(\Lambda)$ для нормальной моды протяженностью в $\Lambda = \pi/k$ элементов цепи.

Коэффициент трения каждого „шара" гантели, соответствующего данной нормальной моде, согласно соотношению Стокса, равен $\zeta(k) \sim \sim 6\pi\eta R_Г(k)$, а время релаксации составляет

$$\tau(k) \sim [\zeta(k)/K(k)] \sim \eta \langle h^2(k) \rangle^{3/2} \sim \eta k^{-3/2} - \eta R_Г^3(k)$$

Эквивалентные скейлинговые рассуждения основаны на том, что для однопараметрической модели характерное время для движения, имеющего пространственный масштаб $\Lambda(k)$, не зависит от длины всей цепи (если $N > \Lambda$) и может зависеть от единственных характерных параметров $\langle h^2(\Lambda) \rangle$ и $D(\Lambda)$ как:

$$\tau \sim \frac{\langle h^2(\Lambda) \rangle}{D(\Lambda)} \sim \frac{\langle h^2 \rangle}{k_Б T} \zeta(\Lambda) \sim \zeta_0 \frac{\Lambda^3}{k_Б T} \sim \zeta_0 \frac{1}{k^3 k_Б T}$$

Указанные простые соотношения уже не могут быть непосредственно применены к случаю, когда появляются другие внутрицепные взаимодействия, например, внутреннее трение и соответствующие их характерные пространственные, диссипативные и другие параметры.