

II.3.2. Времена релаксации для динамической модели полимерной цепи с внутренним трением

Линеаризованные уравнения движения для полимерной цепи при наличии внутреннего и внешнего трения выводятся из уравнений Лагранжа с диссипативной функцией, учитывающей вклад внутреннего трения (см. разд. I.4.2). Диссипативную функцию для x -х проекций ЦВС удобно представить в виде суммы

$$R = 1/2 \zeta \sum_j \dot{x}_j^2 + R_{\text{внутр}}$$

где $R_{\text{внутр}}$ — обсуждавшаяся в разд. I.4.3 диссипативная функция внутреннего трения.

Тогда уравнения движения (в координатах \dot{x}_j) имеют форму [ср. (I.22) и (I.4)]:

$$\zeta \dot{x}_j + \frac{\partial U_{\text{эф}}}{\partial \dot{x}_j} + \frac{\partial R_{\text{внутр}}}{\partial \dot{x}_j} - \zeta v_{j,x}(r_j) = 0$$

Гидродинамические взаимодействия с предусредненным тензором Озеена включены в $v_{j,x}$ (см. разд. I.3), а объемные — в $U_{\text{эф}}$. Исключая $v_{j,x}$ с помощью соотношений типа (I.6), получаем уравнение, являющееся обобщением (I.13)

$$\left[I + \frac{1}{\zeta} HR_{\text{внутр}}(\dot{x}_j) \right] \ddot{X} + \frac{1}{\zeta} HU_{\text{эф}}(\dot{x}_j) \dot{X} = 0 \quad (II.23)$$

где $\vec{X} = (x_1, \dots, x_n, \dots, x_{N+1})$.

Далее, вычитаем попарно соседние уравнения (II.23) и, рассматривая $U_{\text{эф}}$ как функцию от относительных переменных $u_j = x_{j+1} - x_j$ и переходя от $R_{\text{внутр}}(\dot{x}_j)$ как функции от \dot{x}_j к $R_{\text{внутр}}(\dot{u}_j)$ как функции от $\dot{u}_j = \dot{x}_{j+1} - \dot{x}_j$, находим уравнения движения для $\vec{u} = (u_1, \dots, u_N)$ в матричной форме

$$\left[I + \frac{1}{\zeta} HR_{\text{внутр}}(\dot{x}) \right] \dot{\vec{u}} + HU_{\text{эф}}(x) \vec{u} = 0 \quad (II.24a)$$

$$\left[I + \frac{1}{\zeta} HAR_{\text{внутр}}(\dot{u}) \right] \dot{\vec{u}} + HAU_{\text{эф}}(u) \vec{u} = 0 \quad (II.24b)$$

(A — матрица Пауза).

В матричном уравнении (II.24b) уже предполагается, что $R_{\text{внутр}}$ и $U_{\text{эф}}$ [в отличие от (II.23)] представлены в форме

$$R_{\text{внутр}} = 1/2 \sum R_j \rho_i \dot{u}_i \dot{u}_j, \quad U_{\text{эф}} = 1/2 \sum U_j \rho_i u_i u_j$$

причем для матриц U и R имеем:

$$U(x) = AU(u) \quad R(x) = AR(u) \quad (II.25)$$

В таком представлении в модели ГСЦ без термодинамической жесткости матрица $U_{\text{эф}}$ диагональна. Для динамической модели цепи с близкодествующим внутренним трением (I.28) матрица $R_{\text{внутр}}$ также является диагональной.

Подставляя в (II.24) решение в форме (II.17), находим для длинной цепи времена релаксации $\tau(k)$ в виде:

$$\begin{aligned} \tau(k)^{-1} = \lambda(k) &= \frac{2(1 - \cos k) \lambda_H(k) \lambda_{U_{\text{эф}}}(\dot{u})(k)}{\zeta \left[1 + \frac{1}{\zeta} \lambda_H(k) \lambda_{R_{\text{внутр}}(x)}(k) \right]} \\ &= \frac{2(1 - \cos k) \lambda_H(k) \lambda_{U_{\text{эф}}(u)}(k)}{\zeta \left[1 + \frac{1}{\zeta} 2(1 - \cos k) \lambda_H(k) \lambda_{R_{\text{внутр}}(u)}(k) \right]} \end{aligned} \quad (II.26)$$

Заметим, что $\lambda_{R_{\text{внутр}}(x)}(k) = \lambda_A(k) \lambda_{R_{\text{внутр}}(u)}(k) = 2(1 - \cos k) \lambda_{R_{\text{внутр}}(u)}(k)$.

Соотношение (II.20) удобно обратить и представить в виде суммы

$$\tau(k) = [\tau(k)]_{R_{\text{внутр}}=0} + \tau_{\text{внутр}} \quad (II.27)$$

Первое слагаемое в (II.27) есть время релаксации гипотетической, „кинетической гибкой” (с $R_{\text{внутр}} = 0$) цепочки с теми же конформационными свойствами (объемными эффектами и термодинамической жесткостью) и гидродинамическими взаимодействиями, что и рассматриваемая цепь:

$$[\tau(k)]_{R_{\text{внутр}}=0} = \zeta \left[2(1 - \cos k) \lambda_H(k) \lambda_{U_{\text{эф}}}(k) \right]^{-1}$$

Второе слагаемое в (II.27)

$$\tau_{\text{внутр}} = [\lambda_{R_{\text{внутр}}(\dot{u})}(k) / \lambda_{U_{\text{эф}}(u)}(k)]$$

в свою очередь, явно не зависит ни от внешнего трения, ни от гидродинамических взаимодействий, а характеризует вязкоупругую релаксацию k -й нормальной соды, контролируруемую внутренним трением и статистической упругостью цепи. Для динамической модели ГСЦ с простейшим близкодействующим внутренним трением (II.28): $\lambda_{R_{\text{внутр}}}(k) = \zeta_1$; $\lambda_{U_{\text{эф}}}(k) = [3k_B T/l^2]$ и величина $\tau_{\text{внутр}}$ не зависит от волнового числа k и одна и та же для всех нормальных мод. В этом случае $\tau_{\text{внутр}}$ является характерным временем внутренней релаксации сегмента. Для $\tau(k)$ получаем простое соотношение:

$$\tau = \zeta l^2 / 6k_B T (1 - \cos k) + \tau_{\text{внутр}} \quad (\text{II.28})$$

Для цепей с более сложной формой внутреннего трения и при наличии термодинамической жесткости $\tau_{\text{внутр}}$ может зависеть от k , однако, эта зависимость намного более слаба, чем у первого слагаемого.

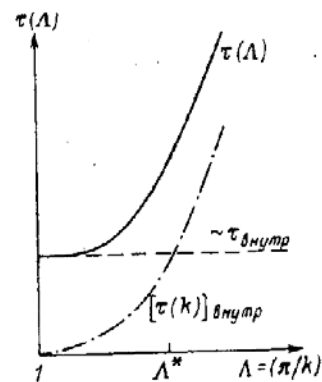
Представление времени релаксации $\tau(k)$ в виде суммы характерных времен (II.27) и (II.28), из которых одно, не зависящее от внутреннего трения, является сильной функцией от k , а второе зависит от k слабо (или не зависит вовсе), приводит к своеобразной дисперсионной зависимости $\tau(k)$ времен релаксации полимерной цепи.

Действительно, можно указать некоторую характерную область значений k^* , определяемую из условия $\hat{\tau}_{\text{внутр}}(k^*) \approx [\tau(k^*)]_{R_{\text{внутр}}=0}$, при переходе через которую, т. е. при увеличении масштаба движений (т. е. при $\Lambda > \Lambda^*$), изменяются зависимости τ от волнового числа и от других параметров системы.

Для крупномасштабных движений ($k < k^*$) времена релаксации пропорциональны вязкости растворителя η (через ζ), не зависят от энергетических барьеров внутреннего вращения (входящих в $\tau_{\text{внутр}}$) (рис. II.6). Температурная зависимость времен релаксации крупномасштабных $\tau(k)$ определяется в основном температурной зависимостью η [$\eta \sim \eta_0 \exp(U_\eta/k_B T)$], т. е. энергией активации вязкого течения растворителя. Так же может существовать слабая температурная зависимость τ за счет изменения параметра жесткости (длины статистического сегмента, входящей в $U_{\text{эф}}$ или в $\langle M^2(k) \rangle$) с температурой [25, гл. 2; 94, гл. 6]. В рамках данной модели мы, естественно, не рассматриваем влияние изменения качества растворителя или конформационных переходов, возможных при вариации температуры, на времена релаксации.

Для мелкомасштабных локальных движений ($\pi > k > k^*$) или $\Lambda < \Lambda^*$ времена релаксации контролируются внутренним трением через величину $\tau_{\text{внутр}}$.

Рис. II.6. Зависимость времени релаксации от масштаба пространственной периодичности движения $\Lambda = (\pi/k)$ для цепей с внутренним трением.



Появляется область „плато” на зависимости $\tau(k)$; мелкомасштабные движения с $k > k^*$ ($\Lambda < \Lambda^*$) происходят практически с одним временем релаксации $\tau_{\text{внутр}}$ (рис. II.6).

Как следует из общей теории переходов через потенциальный барьер в вязкой среде [58, гл. 5], а также из теории применительно к конформационным перестройкам в полимерных цепях, величина $\tau_{\text{внутр}}$ контролируется как энергетическими барьерами внутреннего вращения $U_{\text{внутр}}$, так и вязкостью растворителя: $\tau_{\text{внутр}} \sim \eta \exp(U_{\text{внутр}}/k_B T)$.

Величина $\tau_{\text{внутр}}$ — характерное среднее время локального перескока через потенциальный барьер $U_{\text{внутр}}$, который, как правило, больше U_η (см. гл. V). Таким образом, для мелкомасштабных движений появляется более сильная, чем для крупномасштабных, температурная зависимость τ , отвечающая $U_0 = U_\eta + U_{\text{внутр}}$.

Представление $\tau(k)$ в форме (II.27) подтверждается результатами имитации микроброуновского движения на ЭВМ и некоторыми недавними аналитическими теориями (см. гл. V). Оно является достаточно общим и может быть положено (см. гл. VI) в основу определения понятия кинетического сегмента.