

4. Гусев А.С., Макарова М.А., Пышнограй Г.В. Мезоскопическое уравнение состояния полимерных сред и описание динамических характеристик на его основе // Инженерно-физический журнал. - 2005. - Т. 78, № 5. - С. 55-61.

5. Cox W.P., Merz E. H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities// Journal of Polymer Science. 1958. V.28, p.619.

6. Pivokonsky R., Zatloukal M., Filip P. On the predictive/fitting capabilities of the advanced differential constitutive equations for branched LDPE melts// J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2006. V.135, P. 58–67

7. Мерзликина Д.А., Филип П., Пивоконский Р., Пышнограй Г.В. Многомодовая реологическая модель и следствия для простого сдвига и растяжения. Механика композиционных материалов и конструкций. 2013. Т. 19, No 2, С. 254-261

**Трегубова Ю. Б., старший преподаватель кафедры прикладной математики**  
Алтайский государственный технический университет  
г. Барнаул

## ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Структура полимерных жидкостей более сложна по сравнению со структурой твердых тел и низкомолекулярных жидкостей. При этом они совмещают в себе черты тех и других. Заметим также, что механическое поведение полимерных систем также сочетает упругость твердого тела и текучесть жидкости, его определяют как вязкоупругое [1]. Это свойство является одним из проявлений медленных релаксационных процессов, которые связывают, прежде всего, с релаксацией отдельной макромолекулы в системе [2, 3].

Работа посвящена формулировке и решению уравнений динамики разветвленной макромолекулы в рамках микроструктурного (статистического) подхода. Такой подход позволяет учитывать как молекулярное строение вещества, так и процессы межмолекулярного взаимодействия. Он был успешно применен при моделировании динамики линейных макромолекул [4, 5]

Всякая макромолекула может быть эффективно представлена как цепочка связанных броуновских частиц (так называемая модель гауссовых субцепей или шариков и пружинок [6]). При этом макромолекула разбивается на  $N$  субцепей длиной  $M/N$  каждая, а поведение макромолекулы описывается движением линейной цепочки из  $N+1$  броуновских частиц, связанных между собой последовательно упругими силами.

Рассмотрим движение макромолекулы подробнее. Согласно второму закону динамики, ускорение частицы, прямо пропорционально силе, действующей на нее, и обратно пропорционально ее массе.

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = F_i^\alpha, \quad (1)$$
$$\alpha = 0, 1, 2, \dots, N.$$

Динамика рассматриваемой макромолекулы может быть упрощена допущением, что соседние макромолекулы описываются как единообразная бесструктурная среда, и все важные взаимодействия могут быть превращены во внутримолекулярные взаимодействия, так что крупномасштабная стохастическая динамика единичной макромолекулы в такой системе может быть рассмотрена как динамика эффективной броуновской частицы.

Сила в правой части уравнения (1) представляет собой результат действия на частицу сил различной природы: диссипативные силы, силы упругости «пружин» между соседними частицами, случайная сила.

Пренебрегая взаимным гидродинамическим взаимодействием частиц в линейном по

скоростям приближении, динамика единичной цепочки может быть описана набором стохастических уравнений [7]

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = -\zeta u_i^\alpha + F_i^\alpha + G_i^\alpha - 2\mu T A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma + \phi_i^\alpha(t), \quad (2)$$

$$\alpha = 0, 1, 2, \dots, N,$$

где  $m$  – масса броуновской частицы, которая моделирует участок макромолекулы длины  $M/N$ ,  $r^\alpha$  и  $u^\alpha$  – координаты и скорость броуновской частицы,  $\zeta$  – коэффициент трения в «мономерной» жидкости,  $F_i^\alpha$  и  $G_i^\alpha$  представляют эффективные силы соседних макромолекул:  $F_i^\alpha$  – сила гидродинамического увлечения,  $G_i^\alpha$  – сила внутренней вязкости;  $\phi_i^\alpha$  – случайная сила,  $2T\mu$  – коэффициент упругости пружины между соседними частицами,  $T$  – температура в энергетических единицах. Матрица  $A_{\alpha\gamma}$  описывает «скелет» макромолекулы, то есть факт, что броуновские частицы связаны между собой упругими силами.

Сопротивление «мономерной» жидкости, а также, силы  $F_i^\alpha$  и  $G_i^\alpha$  представляют диссипативные силы в уравнениях (2). Причем эффективные силы соседних макромолекул ( $F_i^\alpha$  и  $G_i^\alpha$ ) удовлетворяют уравнениям

$$\tau \frac{d(F_i^\alpha + G_i^\alpha)}{dt} + F_i^\alpha + G_i^\alpha = -\zeta B H_{ij}^{\alpha\gamma} u_j^\gamma - \zeta E G_{ij}^{\alpha\gamma} u_j^\gamma, \quad (3)$$

где  $\tau$  – время релаксации. Сила  $F_i^\alpha$  – это сила гидродинамического увлечения, в то время как  $G_i^\alpha$  – сила внутренней вязкости, обладающая свойством

$$\sum_{\alpha=0}^N G_i^\alpha = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4)$$

Коэффициенты  $B$  и  $E$  введены как меры интенсивности внешних и внутренних добавочных диссипативных сил. Они определяются окружением рассматриваемой макромолекулы. В исключительных случаях зависят от длины соседних макромолекул.

Случайная сила в уравнениях (2) может быть представлена как сумма двух независимых процессов

$$\phi_i^\alpha(t) = \bar{\phi}_i^\alpha(t) + \tilde{\phi}_i^\alpha(t), \quad (5)$$

причем первое слагаемое – это гауссовский процесс с корреляцией

$$\langle \bar{\phi}_i^\gamma(t) \bar{\phi}_j^\mu(t') \rangle = 2T\zeta \delta_{\gamma\mu} \delta_{ij} \delta(t-t') \quad (6)$$

и второе – также гауссовский, но не дельта-коррелированный процесс.

Для определения безразмерных величин в уравнениях воспользуемся временной шкалой  $\tau^*$  (время релаксации) и шкалой расстояния  $R = \langle R^2 \rangle^{0.5}$ . Введем в рассмотрение переменную

$$\Phi_i^\alpha = F_i^\alpha + G_i^\alpha + \tilde{\phi}_i^\alpha(t) \quad (7)$$

Также, в силу того, что инерциальными эффектами можно пренебречь, положим  $m = 0$ , тогда система уравнений динамики макромолекулы примет вид

$$\begin{aligned}\frac{dR_i^\alpha}{ds} &= U_i^\alpha, \\ \frac{d\Phi_i^\alpha}{ds} &= \frac{1}{2\chi B} (-\Phi_i^\alpha - BH_{ij}^{\alpha\gamma} U_j^\gamma - EG_{ij}^{\alpha\gamma} U_j^\gamma + \tilde{f}_i^\alpha(s)), \\ U_i^\alpha &= \Phi_i^\alpha - \frac{1}{2} \frac{N^2}{\pi^2} A_{\alpha\gamma} R_i^\gamma + \tilde{f}_i^\alpha(s).\end{aligned}\quad (8)$$

А случайные процессы должны быть выражены как

$$\begin{aligned}\tilde{f}_i^\gamma(s) &= \left(\frac{N}{3\pi^2}\right)^{1/2} \bar{g}_i^\gamma(s), \\ \tilde{f}_i^\gamma(s) &= \left(\frac{N}{3\pi^2} B\right)^{1/2} \left\{ A_e \delta_{ij} + C_e e_i^\gamma e_j^\gamma \right\} \tilde{g}_{ej}^\gamma(s) + \\ &+ \frac{\sqrt{\psi}}{N} \left[ (1+N) (A_i \delta_{ij} + C_i e_i^\gamma e_j^\gamma) \tilde{g}_{ij}^\gamma(s) - \sum_{\alpha=0}^N (A_i \delta_{ij} + C_i e_i^\alpha e_j^\alpha) \tilde{g}_{ij}^\alpha(s) \right], \\ A_e &= \sqrt{1+a_e/2}, \quad C_e = -A_e + \sqrt{1-a_e}, \\ A_i &= \sqrt{1+a_i/2}, \quad C_i = -A_i + \sqrt{1-a_i},\end{aligned}\quad (9)$$

где  $\bar{g}_i^\gamma(s)$ ,  $\tilde{g}_{ej}^\gamma(s)$  и  $\tilde{g}_{ij}^\gamma(s)$  независимые гауссовы случайные процессы с дисперсией равной единице,  $a_e$  и  $a_i$  - параметры анизотропии.

Решение представленной системы дифференциальных уравнений проводилось методом Эйлера с применением параллельных вычислений. В результате решения получали траектории частиц. Для того, чтобы уменьшить влияние случайных сил и проанализировать релаксационные свойства полученной физической системы проводилось достаточно большое количество вычислений, а затем усреднение полученных траекторий.

Моделирование проводилось для макромолекул h-полимеров, гребней, кистей, простых звезд и звезд с лучами из двух мономеров.

Для обозначенных ранее разветвленных макромолекул было выявлено присутствие диффузного механизма движения, которое проявляется в наличии характерного плато на рассчитанных зависимостях.

Для макромолекул h-полимеров и простых звезд количество субцепей  $N$  в моделируемой макромолекуле практически не оказывает влияния на получаемые кривые (рисунки 1 и 2). В случае кистей и звезд с лучами из двух мономеров влияние этого параметра модели на зависимости (рисунки 3 и 4) слабое. Очень важное значение количество субцепей  $N$  в моделируемой макромолекуле имеет для гребней (рисунок 5). Значения параметров модели, при которых велись расчеты, результаты которых представлены на рисунках 1-5, следующие  $B = 2265$ ,  $\chi = 0,02$ ,  $\psi = 23$ .

Отметим, что для макромолекулы гребнеобразного полимера, с увеличением  $N$  происходит уменьшение размеров плато.

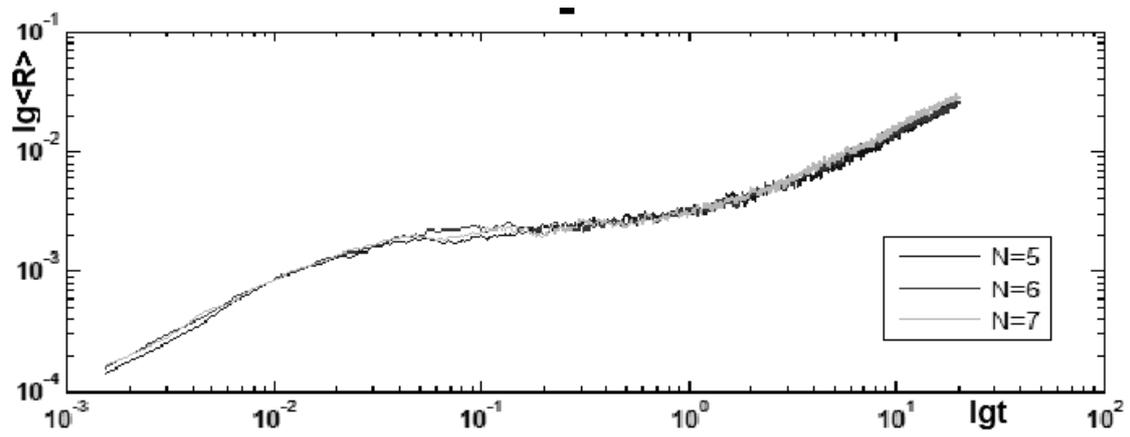


Рисунок 1. Среднее смещение центра масс макромолекулы h-полимера от времени при различных значениях  $N$

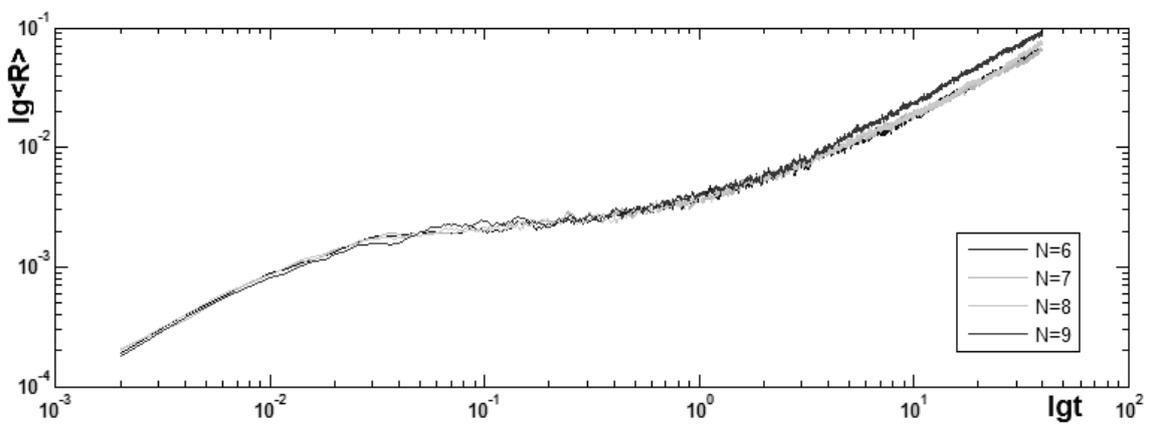


Рисунок 2. Среднее смещение центра масс макромолекулы – простой звезды от времени при различных значениях  $N$

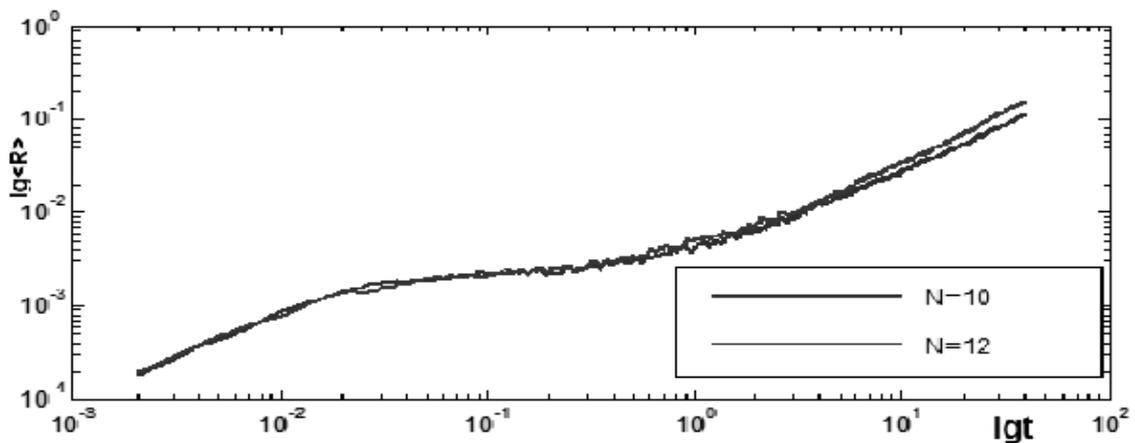


Рисунок 3. Среднее смещение центра масс макромолекулы – кисти от времени при различных значениях  $N$

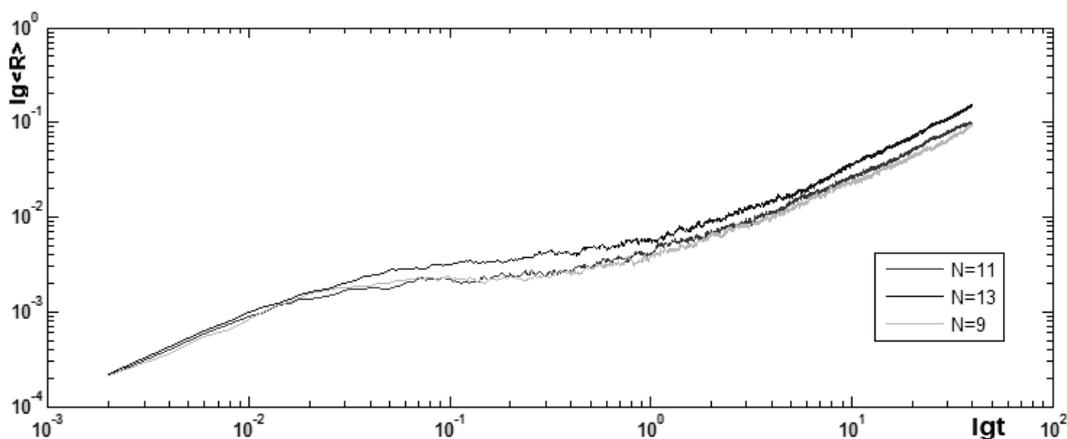


Рисунок 4. Среднее смещение центра масс макромолекулы – звезды с лучами из двух мономеров от времени при различных значениях  $N$

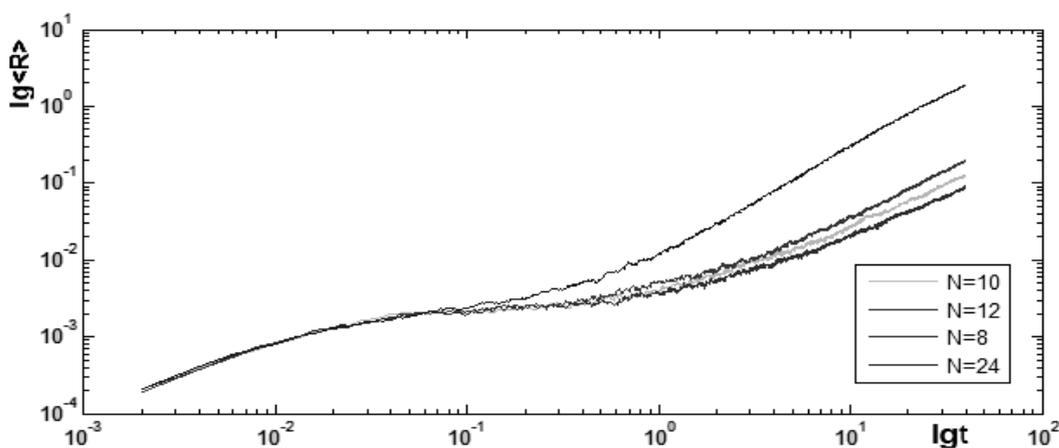


Рисунок 5. Среднее смещение центра масс макромолекулы – гребня от времени при различных значениях  $N$

Также было проведено сравнение траекторий центра масс макромолекулы для разных видов полимеров. При сравнении расчетов для макромолекулы h-полимера и линейного полимера, у которых одинаковое количество субцепей, результаты получаются очень близкими, практически аналогичными (рисунок 6). Если же мы сравниваем молекулу линейного полимера и макромолекулу – звезду с лучами из двух мономеров, то появляется значительная разница: размер плато у линейной макромолекулы меньше, и оно появляется раньше (рисунок 7).

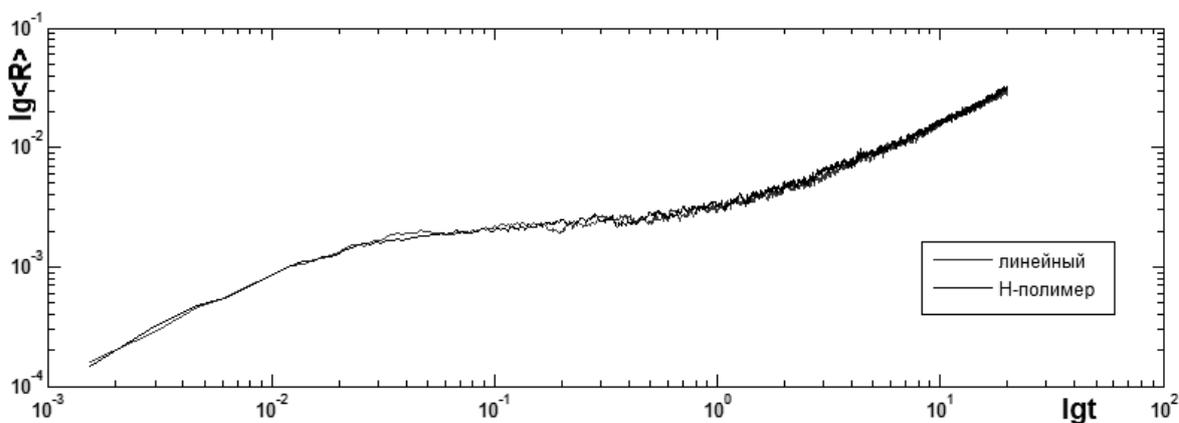


Рисунок 6. Кривые среднего смещение центра масс макромолекул линейного полимера и h-полимера от времени при  $N = 7$ ,  $V=2265$ ,  $\chi = 0,02$ ,  $\psi = 23$

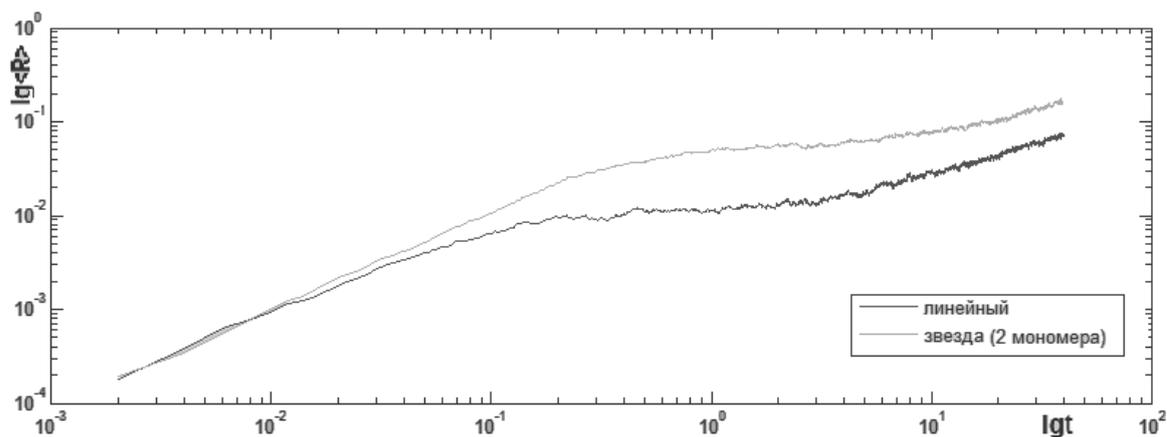


Рисунок 7. Кривые среднего смещение центра масс макромолекул линейного полимера и звезды с лучами из двух мономеров от времени при  $N = 13$ ,  $V=2265$ ,  $\chi = 0,02$ ,  $\psi = 23$

В работе также было исследовано влияние параметра  $\chi$  на получаемые зависимости. Все исследованные в работе полимерные молекулы аналогично реагируют на изменение величины параметра  $\chi$ . С ростом увеличение  $\chi$  расстояние, которое проходит макромолекула до выхода на плато, больше. На рисунках 8 и 9 ниже представлены кривые, полученные для макромолекул простых звезд ( $N = 6$ ) и кистей ( $N = 12$ ) при  $V=2265$ ,  $\psi = 23$ .

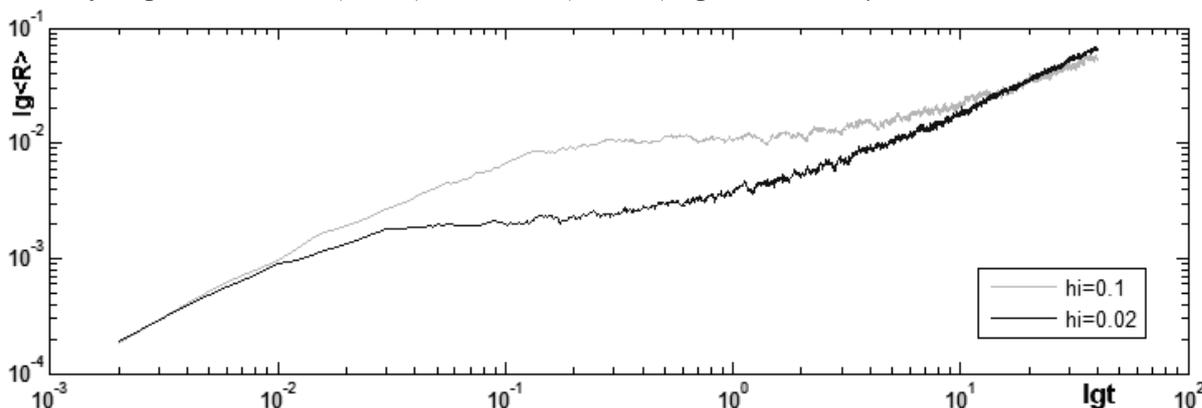


Рисунок 8. Среднее смещение центра масс макромолекулы – простой звезды от времени при различных значениях  $\chi$

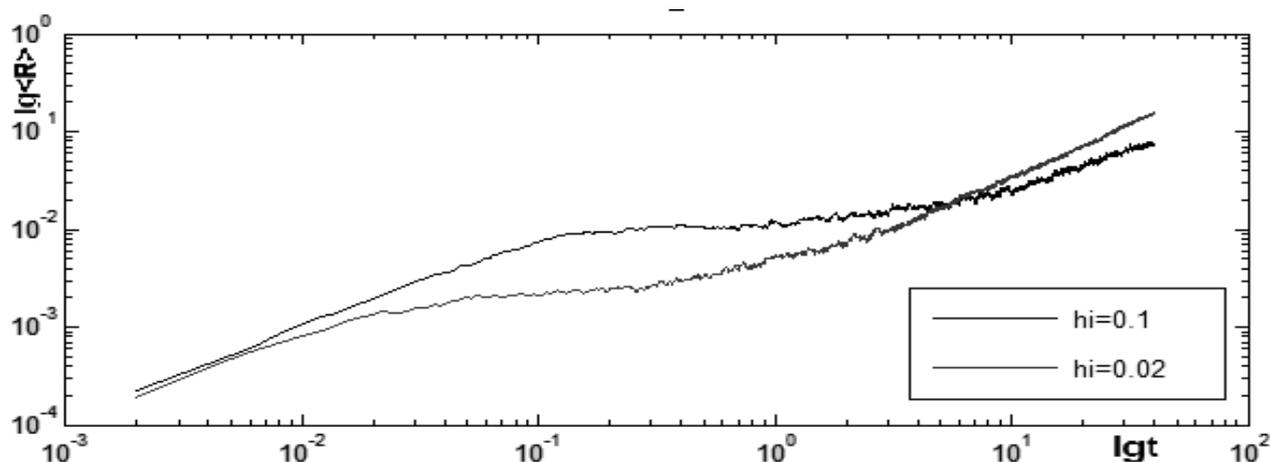


Рисунок 9. Среднее смещение центра масс макромолекулы – кисти от времени при различных значениях  $\chi$

Таким образом, в работе сформулирована и решена система уравнений динамики разветвленной макромолекулы. Показано наличие диффузного механизма движения

разветвленной макромолекулы в окружении себе подобных.

***Библиографический список***

1. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers [Текст] / J.D. Ferry. – 3rd ed. – London: Wiley, 1980.
2. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics [Текст] / P.G. De Gennes. – Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1979.
3. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics [Текст] / M. Doi, S.F. Edwards. – Oxford Univ. Press, Oxford, 1986.
4. Трегубова Ю.Б. К обоснованию репутационного механизма диффузии линейной макромолекулы в теории микровязкоупругости [Текст] / Ю.Б. Трегубова, Ю.А. Алтухов, И.В. Третьяков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2011. – №4. – С. 27-31.
5. Трегубова Ю.Б. Броуновская динамика как модель поведения макромолекулярной системы [Текст] / Ю.Б. Трегубова, Г.В. Пышноград, Ю.А. Алтухов // *Сборник научных статей международной школы-семинара «Ломоносовские чтения на Алтае»* Барнаул. – 2011. – С. 243-246.
6. Покровский В.Н. Динамика слабо связанных линейных макромолекул [Текст] / В.Н. Покровский // *Успехи физических наук*. – 1992. – № 5. – Т. 162. – С. 87-121.
7. Pokrovskii V.N. A justification of the reptation-tube dynamics of a linear macromolecule in the mesoscopic approach [Текст] / V.N. Pokrovskii // *Physica*. – 2006. – v.A366. – P. 88-106.