

文章编号:1671-6833(2008)02-0001-04

聚合物溶液微观力场的分子动力学模拟

闵志宇, 张春杰, 曹伟, 申长雨

(郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450002)

摘 要: 提出利用 FENE 珠-簧链分子模型描述聚合物微观结构, 介绍了分子 Brown 动力学模拟方法, 模拟了聚合物稀溶液分子链在剪切流场下不同时刻位形的变化, 并计算出不同时刻聚合物流动过程中应力的变化, 考虑不同剪切速率和不同区域分子链所受应力的变化, 用半隐式预估校正法对流动过程中分子链位形控制方程进行计算, 利用牛顿迭代法对非线性方程组进行求解。

关键词: Brown 动力学; FENE 珠-簧链分子模型; 半隐式预估校正法; 牛顿迭代法

中图分类号: TQ 320.66+2

文献标识码: A

0 引言

高分子内部结构对变形运动的复杂动力学响应, 产生非线性流变性质, 引起奇特的流动现象, 并且加工流动所诱导的流体结构将最终“冻结”在成品中, 决定成品的质量。为了得到聚合物分子微观运动信息, 可以将高聚物的微观结构和形态, 建立流变学研究模型, 采用分子模型, 来探究高聚物体系的流变性能, 从而揭示分子微观结构与形态和宏观流变性能的内在联系。这样不仅能求得速度场、应力场、温度场等宏观量, 而且可以获得流场中分子的微观信息^[1]。

近年来, 随着计算机水平的大幅度提高, 分子 Brown 动力学的计算机模拟作为一种数值研究手段在流变学领域得以广泛应用^[2-5]。笔者根据聚合物加工流动过程的特点, 提出基于分子 Brown 动力学原理的 FENE (Finitely Extensible Nonlinear Elastic) 珠-簧链分子模型, 对聚合物在加工流动过程中的一些关键问题, 如流动过程分子链的位形、流动应力进行模拟。

1 理论基础

1.1 FENE 珠-簧链分子模型

笔者采用的分子模型是 FENE 珠-簧链结构如图 1 所示, 珠-簧链包含 M 个珠子和 $N_i = M - 1$ 个具有一定长度的弹簧。珠子代表溶液中相互作用

的质点, 不计重量的弹簧代表链中的约束。其中: r_n ($n=1, 2, \dots, M$) 表示珠子的位形向量; Q_j ($j=1, 2, \dots, N_i$) 表示珠-珠之间的连接向量; r_c 表示珠-簧链的质量中心; R_c 表示珠-簧链的轨迹半径。

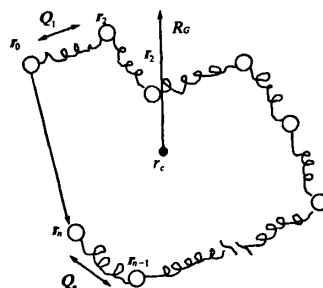


图1 FENE 珠-簧链结构示意图

Fig.1 FENE bead-spring chains structure

1.2 控制方程

动态链的控制方程可以由作用在珠子上的外部力的总和获得^[5]

$$F_i^H + F_i^E + F_i^B = 0, \quad i=1, 2, 3, \dots, M \quad (1)$$

式中: 下标 i 代表第 i 个珠子; F_i^H, F_i^E, F_i^B 分别代表液体拖曳力、弹簧约束力和布朗力。

液体拖曳力是作用在珠子上的 Stokes 拖曳, 不考虑液体之间的相互作用和流体惯性, 液体拖曳力由以下公式给出

$$F_i^H = -\zeta(\dot{r}_i - u_i^\infty) \quad (2)$$

式中: \dot{r}_i 是小珠的速度; u_i^∞ 是第 i 个珠子的速度;

收稿日期: 2008-03-24; 修订日期: 2008-05-04

基金项目: 国家自然科学基金资助重大项目(10590350)

作者简介: 闵志宇(1980-), 男, 河南信阳人, 郑州大学博士研究生, 主要从事高分子成型数值模拟方面的研究。E-mail: mindayu@163.com.

ζ 是液体的阻力系数。

弹簧的有效约束力为

$$F_i^E = \begin{cases} F_1', & \text{if } i=1 \\ F_i' - F_{i-1}', & \text{if } 1 < i < M \\ F_M', & \text{if } i=M \end{cases} \quad (3)$$

式中: F_i' 为第 i 根弹簧所受到的弹力, 它依赖我们所采用的模型。笔者采用 FENE 珠-簧链分子模型, 则弹簧的有效约束力表示为

$$F_i^{\text{FENE}} = \frac{H_i Q_i}{1 - Q_i^2/Q_0^2} \quad (4)$$

式中: $Q_i = r_{i+1} - r_i$ 是第 i 个弹簧的连接向量; r_i 是第 i 个小珠的位形矢量; H_i 是弹簧常数; Q_0 是每根弹簧的最大长度。

布朗力用来表征珠子和溶液分子碰撞频度, 满足以下条件

$$\langle F_i^B(t) \rangle = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle F_i^B(t) F_j^B(t + \Delta t) \rangle &= 2k_B T \delta_{ij} \zeta \delta(\Delta t) \\ &\approx \frac{2k_B T \zeta \delta_{ij}}{\Delta t} \end{aligned} \quad (6)$$

式中: k_B 是波尔兹曼常数; T 是绝对温度; $\langle \dots \rangle$ 代表系综平均; δ 是单位张量; δ_{ij} 是 delta 函数。

将式(2)、(3)、(5)、(6)代入式(1)并整理后, 可以得到以下控制珠子位置演化的方程

$$dr_i = \left[du_i^m + \frac{F_i^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta}} dw_i, \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (7)$$

若溶剂是牛顿流体, 则溶液的偏应力张量可用 Kramers 型系综平均表示为

$$\tau = \tau_s + \tau_p, \quad \tau_s = -\eta_s \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

式中: $\dot{\gamma}$ 是变形率张量 ($\kappa + \kappa^T$); η_s 是溶剂黏度常数; τ_s, τ_p 分别为溶剂分子和聚合物分子对聚合物溶液应力的贡献。

聚合物应力张量 τ_p 可用 Kramers 型系综平均表示为^[2,6]

$$\tau_p = -n \langle Q F^E \rangle + n M \kappa_B T \delta, \quad (9)$$

式中: n 单位体积内聚合物分子数目; δ 是单位张量。

2 数值方法

对控制珠子位置演化的方程, 我们采用半隐式预测误差法^[7]。对式(7)进行无量纲处理, 可以得到

$$dr_i = \left[\kappa \cdot r_i + \frac{1}{4} F_i^E \right] dt + \frac{1}{\sqrt{2}} dw_i \quad (10)$$

式中: 距离、时间分别除 $\sqrt{kT/H_i}$ 、 $\zeta/4H_i$, 进行无量纲化; $dw_i = \sqrt{\Delta t} \eta_i$, κ 是速度梯度张量的转置; 在

无量纲情况下简单剪切流 κ 为:

$$\kappa(t) = \dot{\gamma}(t) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

对(10)式, 如果分别取两个相邻方程相减, 并经过无量纲处理可以得到:

$$\begin{cases} dQ_1 = \left[(\kappa \cdot Q_1) + \frac{1}{4} (F_2' - 2F_1') \right] \delta t + \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_2 - dw_1) \\ dQ_i = \left[(\kappa \cdot Q_i) + \frac{1}{4} (F_{i-1}' - 2F_i' + F_{i+1}') \right] \delta t + \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_{i+1} - dw_i), \quad 1 < i < N_s \\ dQ_{N_s} = \left[(\kappa \cdot Q_{N_s}) + \frac{1}{4} (F_{N_s-1}' - 2F_{N_s}') \right] \delta t + \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_{N_s+1} - dw_{N_s}) \end{cases} \quad (11)$$

无量纲情况下 FENE 珠-簧链中弹簧所受力 F_i' 可以表示为:

$$F_i' = \frac{Q_i}{1 - Q_i^2/b} \quad (12)$$

式中: $b = H_i Q_0^2 / \kappa_B T$ 是无量纲伸展参数, Q_0 是每根弹簧的最大长度。

在每一个时间步长内, 计算位移连接向量 Q 分三步:

(1) 用显式方法计算初值

$$\begin{aligned} Q_i^* &= Q_i^n + \left[\frac{1}{4} (F_{i-1}^{n,n} - 2F_i^{n,n} + F_{i+1}^{n,n}) \right] \delta t + \\ &(\kappa \cdot Q_i^n) \delta t + \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_{i+1} - dw_i) \end{aligned} \quad (13)$$

(2) 用隐式方法离散中间变量

$$\begin{aligned} \bar{Q}_i + \frac{1}{2} (\delta t) \bar{F}_i' &= Q_i^n + \frac{1}{2} (\kappa \cdot Q_i^n + \kappa \cdot Q_i^*) \delta t + \\ \frac{1}{4} (\bar{F}_{i-1}' + F_{i+1}^{n,n}) \delta t &+ \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_{i+1} - dw_i) \end{aligned} \quad (14)$$

(3) 用隐式方法离散最终解

$$\begin{aligned} Q_i^{n+1} + \frac{1}{2} (\delta t) F_{i+1}^{n,n+1} &= Q_i^n + \\ \left[\frac{1}{2} (\kappa \cdot Q_i^n + \kappa \cdot \bar{Q}_i^n) + \frac{1}{4} (F_{i-1}^{n,n+1} + F_{i+1}^{n,n}) \right] \delta t &+ \sqrt{\frac{1}{2}} (dw_{i+1} - dw_i) \end{aligned} \quad (15)$$

对方程(14)、(15)进行处理均得到的是 3 次非线性方程, 采用牛顿迭代法就可以计算出结果, 并且得到有一个解在区间 $[0, \sqrt{b}]$, 取这个解作为

Q_i^{n+1} 。一旦我们计算出 Q_i^{n+1} 的值,就能计算出 \bar{Q} 和 Q_i^{n+1} 之间的误差

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^N (Q_i^{n+1} - \bar{Q})^2} \quad (16)$$

如果 ε 大于某一特定公差,则将 Q_i^{n+1} 的值赋予 \bar{Q} ,重复对第三步的计算直到收敛为止。这样就可以计算出每一时间步长的位置向量。

将小球之间的位置向量代入式(8)、(9)就可以计算出该时刻聚合物的应力张量。

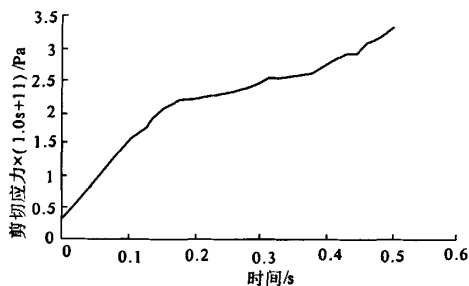
3 算例分析

笔者模拟了在聚合物稀溶液中,基于 FENE 模型聚合物分子的构象及应力变化。假设整个制件内部均匀随机分布 2 000 根珠-簧链,为了验证算法,文中对如下的简单剪切流进行模拟

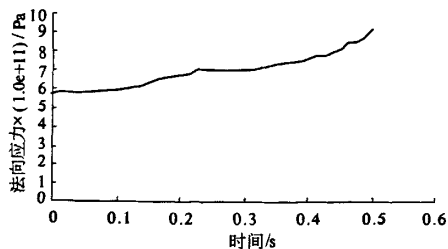
$$v_x = \dot{\gamma} \cdot y; \quad v_y = v_z = 0 \quad (17)$$

式中: $\dot{\gamma}$ 为变形率张量。

图2所示为跟踪制件内部一随机分子链的运动,预测该链在简单剪切流场下随时间变化所受到的应力变化情况。图2a是剪切应力 τ_{xy} 随时间变化情况,图2b是法向应力 τ_{xx} 随时间变化情况。从图中可以看出,法向应力 τ_{xx} 和剪切应力 τ_{xy} 随时间逐渐增大,这是因为在剪切应力的作用下珠簧链逐渐拉长,连接向量逐渐增大,导致应力系综平均增大。



(a) 剪切应力随时间变化



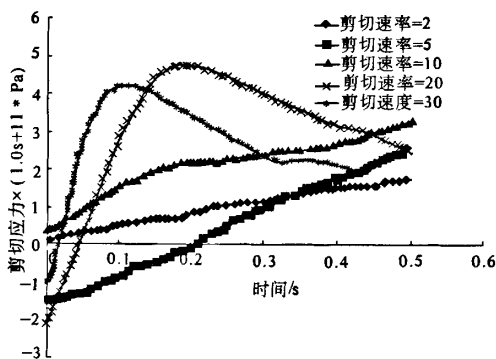
(b) 法向应力随时间变化

图2 分子应力变化

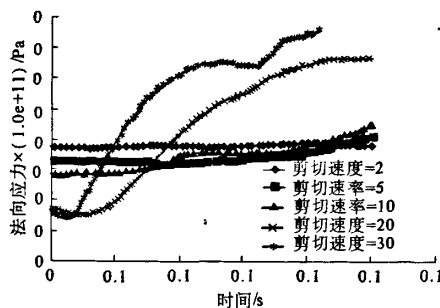
Fig.2 FENE chains stress predictions

图3为同一分子链在不同剪切速率下所受应力的变化情况。图3a是剪切应力 τ_{xy} 变化情况,图3b是法向应力 τ_{xx} 变化情况。从比较可以看出,在剪切速率较小时,法向应力和剪切应力均随时间增大,当剪切速率较大时,法向应力随时间逐渐增大,而剪切应力先增大后减小。因为剪切速率较小时,珠-簧链在流动剪切的作用下逐渐伸展,连接向量随之增大,导致应力系综平均增大。而剪切速率过大时,应力出现过冲现象。

图4所示为同一剪切速率下,随机选择两条不同的分子链,分别模拟不同链在同一剪切流场下所受到的法向应力 τ_{xx} 和剪切应力 τ_{xy} 的变化情况。比较可以看出,随时间变化,应力逐渐变大,但由于分子链的随机性,所以不同区域的分子链所受应力大小也不一样。



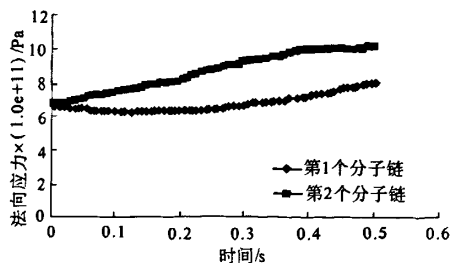
(a) 不同剪切速率下剪切应力



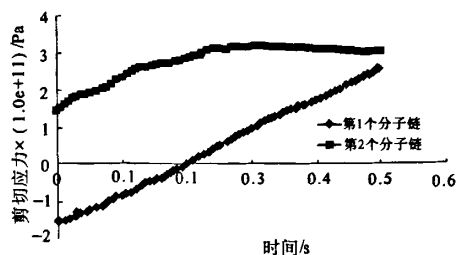
(b) 不同剪切速率下法向应力

图3 不同剪切速率下应力变化

Fig.3 Comparison of stress in different shear velocity



(a) 不同链的法向应力



(b)不同链的剪切应力

图4 相同剪切速率不同链所受应力变化

Fig.4 Comparison of different chains stress predictions in the same shear velocity

4 结论

采用 Brown 动力学方法不仅可以模拟出不同时刻聚合物分子微观运动的信息,如分子链的位形,分子链的最可几取向情况等,还可以跟踪每根分子链在流场作用下每一时刻所受到的应力变化,为进一步与宏观流场控制方程进行耦合分析,提供微观信息。

参考文献:

- [1] 方建农,范西俊. 聚合物分子模型的 Brown 动力学模拟[J]. 力学进展,1999,29(1):112-120.
- [2] BIRD R B, CURTISS C F, ARMSTRONG R C, et al. Dynamics of polymer liquids[M]. New York: Wiley, 1987.
- [3] ZWANZIG R. Langevin theory of polymer dynamics in dilute solution[J]. Adv. Chem. Phys., 1969, 15: 325-331.
- [4] KAMPEN N G. Stochastic processes in physics and chemistry[M]. Amsterdam: North-Holland, 1981.
- [5] SOMASI M, KHOMAMI B. Brownian dynamics simulations of bead-rod and bead-spring chains; numerical algorithms and coarse-graining issues[J]. Non-Newtonian Fluid Mech. 2002,108(1):227-255.
- [6] HERRCHEN M, ÖTTINGER H C. A detailed comparison of various FENE dumbbell models[J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1997,68:17-42.
- [7] Öttinger H C. Stochastic processes in polymeric fluids; tools and examples for developing simulation algorithms[M]. Berlin:Springer-Verlag, 1996.

Molecule Dynamics Simulation of Micro Force Field of Dilute Polymer Solution

MIN Zhi-yu, ZHANG Chun-jie, CAO Wei, SHEN Chang-yu

(National Engineering Research Center of Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Brownian dynamics simulation is used to capture the most important features of dynamics of dilute polymer solution. The molecular configurations and the molecular mechanics in molecular simulations are summarized. The simulations analyze the effects of shear-rate and different molecular chains on molecular force field. The efficiency numerical schemes have been evaluated by performing FENE(finitely extensible nonlinear elastic) bead-spring chain models in simple shear flow. The semi-implicit predictor-corrector method is employed to solve governing equations while Newtonian iteration method is used to solve nonlinear equations.

Key words: Brownian dynamics simulation; FENE bead-spring model; semi-implicit predictor-corrector method; Newtonian iteration method