

Физика

Научная статья

УДК: 541.64:532.783

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДНК
И СДВИГОВОЕ РАССЛОЕНИЕ ПРИ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕМ ТЕЧЕНИИ**

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

*Государственный социально-гуманитарный университет,
Коломна, Московская область Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 13.12.2024

Одобрена 24.03.2025

Принята 9.04.2025

Ключевые слова:

вязкоупругость,
динамические модули,
раствор ДНК,
сдвиговое расслоение,
структурная реологическая
модель

АННОТАЦИЯ

Структурная реологическая модель используется для описания осциллирующего течения в растворе ДНК. Реологическое поведение растворов ДНК в области линейной вязкоупругости сходно с поведением полимерных растворов. Зависимость $G'(\omega)$ описывается уравнениями структурной модели на полном интервале измерений, отдельно для интервалов высоких и низких частот. При большой концентрации ДНК увеличивается количество зацеплений и появляется плато на кривой $G''(\omega)$. Участки кривой $G''(\omega)$ по обе стороны плато аппроксимированы уравнениями структурной модели. При стационарном течении в растворах с большой концентрацией ДНК наблюдается сдвиговое расслоение. Поэтому можно предположить, что появление G'' – плато также связано с формированием слоев раствора с различной структурой, т.е. со сдвиговым расслоением.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.80

EDN:

<https://elibrary.ru/iwifgh>

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Вязкоупругие свойства растворов ДНК и сдвиговое расслоение при осциллирующем течении // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2025. Т. 25, № 2. С. 80–89.

Physics

Research Article

**VISCOELASTIC PROPERTIES OF DNA SOLUTIONS
AND SHEAR BANDING IN OSCILLATING FLOW**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

*State University of Humanities and Social Studies,
Kolomna, Moscow Region, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 13 December 2024

Approved 24 March 2025

Accepted 9 April 2025

Key words:

viscoelasticity,
dynamic modules,
DNA solution,
shear banding,
structural rheological model

ABSTRACT

The structural rheological model is used to describe the oscillating flow in a DNA solution. The rheological behavior of DNA solutions in the field of linear viscoelasticity is similar to the behavior of polymer solutions. The dependence $G'(\omega)$ is described by the structural model equations for the full measurement interval, but separately for the high and low frequency intervals. With a high concentration of DNA, the number of entanglements increases and a plateau appears on the curve $G''(\omega)$. The sections of the curve $G''(\omega)$ on both sides of the plateau are approximated by the equations of the structural model. During steady-state flow, shear banding is observed in solutions with high concentration of DNA. Therefore, it can be assumed that the appearance of the G'' – plateau is also associated with the formation of layers of solution with different structures, i.e. with shear banding.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.80

EDN:

<https://elibrary.ru/iwifgh>

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Viscoelastic properties of DNA solutions and shear banding in oscillating flow. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2025, **25** (2), 80–89 (in Russ.).

Введение

Растворы полимеров рассматриваются как структурированные жидкости [1], поскольку существуют зацепления между макромолекулами, способные образовать группы или ассоциаты макромолекул. Ассоциаты макромолекул имеют некоторое сходство с агрегатами частиц в суспензиях. Разрыв контактов между частицами можно сопоставить с разрывом зацеплений между соседними макромолекулами. Растворы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) можно рассматривать как растворы монодисперсных полимеров, где длинная двойная спираль является аналогом макромолекулы полимера. Растворы ДНК демонстрируют кривые вязкости и кривые течения, аналогичные реологическим кривым полимерных систем, которые хорошо описываются структурной моделью течения [2, глава 3].

Одним из способов исследования полимерных систем являются динамические испытания, в которых определяют частотную зависимость модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ в режиме линейной вязкоупругости, т.е. при малых постоянных значениях амплитуды колебаний γ_0 .

Для описания реологических кривых полный интервал частот разделяют на участки с определенным характером реологического поведения [1, 3, 4]. На интервале предельно низких частот используют функциональные зависимости $G'' \sim \omega$ и $G' \sim \omega^2$, которые, в общем, следуют из модели Максвелла. Кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ отличаются тем, что модуль накопления G' монотонно возрастает вплоть до высоких частот, а модуль потерь G'' может в отдельных случаях показывать волнообразное плато, где величина G'' сначала уменьшается, а затем снова возрастает с ростом частоты. Наличие такого плато объясняют в рамках расширенной модели Максвелла.

Однако сходное по форме плато было обнаружено на кривой течения $\tau(\dot{\gamma})$ в растворах червеобразных мицелл, весьма сходных с макромолекулой полимера по своей форме [5]. С помощью оптических наблюдений было доказано, что появление плато обусловлено сдвиговым расслоением образца, т.е. образованием отдельного слоя вещества с более низкой вязкостью и более высокой скоростью сдвига. Естественно, такой слой отли-

чается по структуре от слоя с большей вязкостью. Структурное описание кривых течения в условиях сдвигового расслоения содержится в работе [6].

В рамках структурной реологической модели [2] в условиях осциллирующего течения предполагаются изменения структуры, сходные с теми, что наблюдаются при стационарном сдвиговом течении. Поэтому можно предположить, что причиной появления плато на кривой $G''(\omega)$ является сдвиговое расслоение образца внутри ячейки вискозиметра.

Цель работы состоит в использовании структурного подхода для описания и объяснения частотных зависимостей динамических модулей растворов ДНК, в том числе, показывающих плато на кривой $G''(\omega)$.

Вязкоупругое поведение раствора ДНК

В работе [7] было исследовано изменение вязкости растворов ДНК как модельного образца монодисперсных полимерных систем. При увеличении концентрации дисперсной фазы C увеличивается количество зацеплений Z на одну цепь макромолекулы и одновременно количество зацеплений ν в единице объема. В качестве дисперсной фазы используется ДНК тимуса теленка с молекулярной массой $M_w \approx 50 \times 10^6$ г/моль. Дисперсионная среда состоит из глицерина с добавлением этилендиаминтетрауксусной кислоты; имеется небольшое количество остаточной воды (менее 2 %). Вязкость растворителя равна 0,75 Пас. Реологические измерения проводились с использованием ротационного реометра в ячейке конус-плоскость при комнатной температуре около 23 °С. Измерения профиля скорости в ячейке проводились по наблюдениям пробных частиц в объеме текущего раствора.

В статье [7] в основном описаны переходные процессы при формировании стационарного сдвигового течения. В растворах низкой концентрации ($C = 5$ мг/мл, $Z = 24$) в начале измерения при установлении скорости сдвига возникает сдвиговое расслоение, которое со временем исчезает; в условиях равновесного течения профиль скорости становится линейным (после прохождения максимума на кривой $\tau(t)$).

В растворах большой концентрации и большим количеством зацеплений ($Z \geq 60$) сдвиговое расслоение наблюдается в переходном процессе и сохраняется в стационарном течении на интервале скоростей сдвига, где имеется τ – плато. Таким образом, в растворах с $Z = 60$ и $Z = 156$ наблюдается нелинейный профиль скорости как при запуске реометра, так и в равновесном (устойчивом) состоянии, но только на интервале скоростей τ – плато.

В работе [7] приведены реологические кривые динамических модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ в области линейной вязкоупругости. Они были необходимы для определения величины Z с помощью метода «модуля плато» (*plateau modulus*) G'_p . Величина Z связывает упругость системы с характером сетки зацеплений [8] в рамках молекулярной модели взаимодействия макромолекул. Предложено соотношение вида $G'_p = 4/5 \nu k_B T$, где ν – плотность зацеплений. Модуль плато определяют, в частности, как величину модуля накопления $G'(\omega)$ при частоте ω , которая соответствует минимуму тангенса угла потерь $\tan \delta$. Примерно той же частоте соответствует плато или перегиб на кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Характеристики зацеплений рассчитываются по уравнениям:

$$Z(C) = \frac{M_w}{RT} \frac{G'_p}{C} \text{ и } \nu(C) = \frac{N_A}{4/5 RT} \frac{G'_p}{C}.$$

Рассмотрим вязкоупругое поведение раствора ДНК с точки зрения структурного подхода. Это означает, что изменение динамических модулей с частотой обусловлены изменением структуры полимерного раствора, а именно, количества зацеплений. В этом случае величины, рассчитанные с помощью модуля плато G'_p , показывают некое среднее количество зацеплений, привязанное к конкретной частоте сдвиговых колебаний. Проведем анализ реологических кривых, используя уравнения структурной модели.

Будем рассматривать отдельно «вязкое» и «упругое» поведение раствора ДНК. В рамках структурной реологической модели [2, 9] предполагается, что в области линейной вязкоупругости происходит изменение структуры вещества под действием сдвига. На отдельных интервалах частот существуют различные режимы осциллирующего течения, связанные с характером изменения структуры в результате изменения амплитуды скорости сдвига $\gamma_0 \omega$.

Если зацепления (или контакты) разрываются под действием сдвига (но не формируются за счет сдвига), то уравнение для модуля потерь имеет вид [9]:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}'^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (1, a)$$

Поскольку $\eta' = G'' / \omega$, то можно записать уравнение для динамической вязкости:

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}'^{1/2}. \quad (1, б)$$

Коэффициент агрегации g' описывает прочность зацеплений между макромолекулами и пропорционален количеству зацеплений. Коэффициент χ' указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул (при нулевом значении χ' следует говорить о сетке, заполняющей весь образец). Коэффициент $\eta_{\infty}'^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных макромолекул.

При низкой концентрации и малом количестве зацеплений ($C = 5$ мг/мл, $Z = 24$) зависимость $G''(\omega)$ является типичной для растворов полимеров [2, глава 11]. При высоких частотах справедливо уравнение (1), при частотах ниже 10^{-3} с^{-1} наблюдается прямая линия, соответствующая «ньютоновскому» поведению (рис. 1). Коэффициенты уравнения (1) приведены в табл. 1.

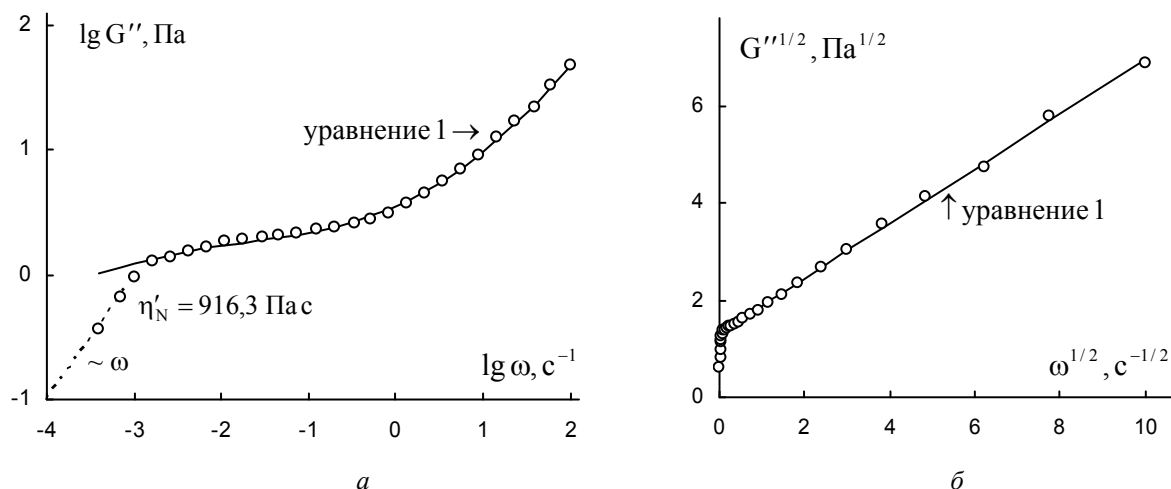


Рис. 1. Зависимость модуля потерь G'' от циклической частоты ω для раствора ДНК в глицерине при концентрации 5 мг/мл:

a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах

Fig. 1. Dependence of the loss modulus G'' on the cyclic frequency ω for a DNA solution in glycerol at a concentration of 5 mg/ml:

a – in double logarithmic coordinates, b – in root coordinates

Таблица 1. Коэффициенты уравнений для модуля потерь и модуля накопления, полученные для раствора ДНК при различной концентрации дисперсной фазы

Table 1. Equations' coefficients for loss modulus and storage modulus obtained for DNA solution at different concentrations of dispersed phase

C , мг/мл	5	22	C , мг/мл	5	22
g' , Па ^{1/2}	1,33	5,50	g'' , Па ^{1/2}	2,55	13,30
$\eta_{\infty}'^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	0,561	0,814	$\eta_{\infty}''^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	0,370	0,490
χ' , с ^{-1/2}	0,0066	0,603	χ'' , с ^{-1/2}	0,046	0,037
g'/χ' , (Па с) ^{1/2}	201,8	9,11	g''/χ'' , (Па с) ^{1/2}	55,13	358,1
$\eta'^{1/2}(0)$, (Па с) ^{1/2}	202,4	9,92	$\eta''^{1/2}(0)$, (Па) ^{1/2}	55,50	358,6

Очень низкая величина коэффициента компактности χ' соответствует рыхлым ассоциатам макромолекул, которые образуют почти сплошную сетку зацеплений. Это обстоятельство приводит к большой величине структурной части динамической вязкости g'/χ' и к большой величине предельной нулевой вязкости $\eta'^{1/2}(0)$.

Другая картина (рис. 2) наблюдается при высокой концентрации и большом количестве зацеплений ($C = 22$ мг/мл, $Z = 156$). На кривой

$G''(\omega)$ появляется участок плато на средних частотах. Он имеет волнообразную форму, весьма сходную с формой плато на кривых $\tau(\dot{\gamma})$ при сдвиговом расслоении образца [6]. В области низких частот наблюдается «ньютоновское» поведение, на интервале высоких частот возможна аппроксимация уравнением (1). Коэффициент компактности χ' увеличивается (табл. 1), что соответствует более плотным ассоциатам и уменьшению их размеров.

В результате величина структурной части динамической вязкости g'/χ' и величина

предельной нулевой вязкости $\eta'^{1/2}(0)$ значительно уменьшаются.

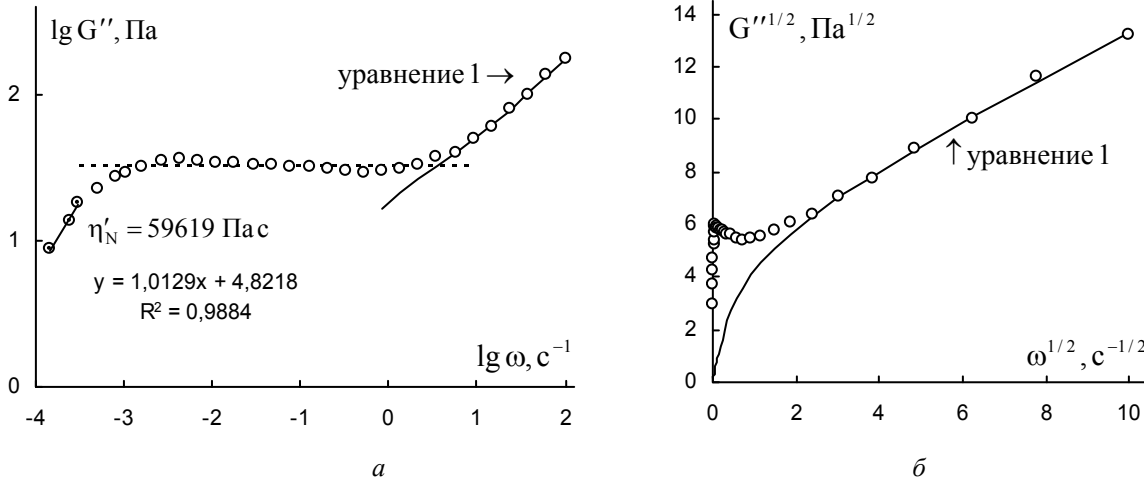


Рис. 2. Зависимость модуля потерь G'' от циклической частоты ω для раствора ДНК в глицерине при концентрации 22 мг/мл:

a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах

Fig. 2. Dependence of the loss modulus G'' on the cyclic frequency ω for a DNA solution in glycerol at a concentration of 22 mg/ml:

a – in double logarithmic coordinates; b – in root coordinates

Реологические кривые $G''(\omega)$ и $\tau(\dot{\gamma})$ описываются одинаковым образом при наличии плато. Можно предположить, что имеется сдвиговое расслоение образца в осциллирующем течении, а именно при высокой концентрации ДНК. Дополнительным доводом в пользу этого предположения служит то, что сдвиговое расслоение присутствует в том же образце раствора ДНК при стационарном течении. К сожалению, нам не известны прямые оптические наблюдения, подтверждающие наличие сдвигового расслоения в осциллирующем течении.

Схематическое изображение кривой $G''(\omega)$ в условиях сдвигового расслоения представлено на рис. 3.

«Ньютоновское» поведение наблюдается примерно до частоты $\omega(I)$, затем наблюдается «волнообразное» изменение $G''(\omega)$ вплоть до $\omega(II)$; на интервале высоких частот система демонстрирует типичное «вязкое» поведение, которой описывается уравнением (1). Штриховой линией обо-

значено условное G'' – плато, в пределах которого существует сдвиговое расслоение.

«Упругое» поведение отличается от «вязкого» поведения и описывается уравнениями структурной модели [9]. Уравнение для модуля накопления в случае разрыва зацеплений имеет вид:

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (2, a)$$

Поскольку $\eta'' = G' / \omega$, то уравнение для динамической упругости η'' приобретает вид

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}^{1/2}. \quad (2, б)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля накопления (или динамической упругости), обусловленную упругостью ассоциатов макромолекул; второе слагаемое описывает часть модуля накопления (или динамической упругости), связанную с упругостью отдельных макромолекул.

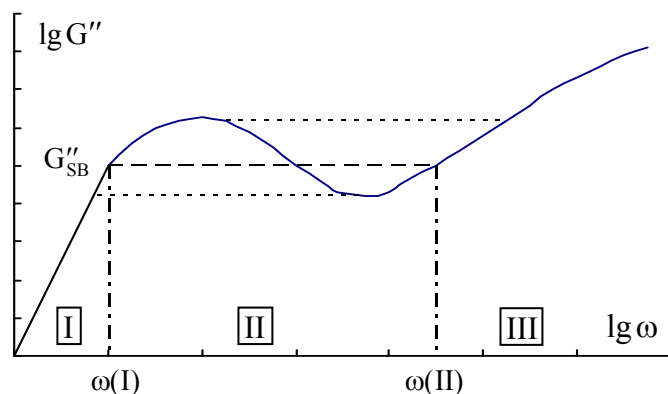


Рис. 3. Схема возникновения «плато» на реологической кривой $G''(\omega)$ в результате сдвигового расслоения

Fig. 3. Scheme of the appearance of a «plateau» on the rheological curve $G''(\omega)$ as a result of shear banding

Таким образом, макромолекулы и их «упругие» ассоциаты можно представить в виде некоторых «молекулярных пружин». С увеличением частоты колебаний и, соответственно, амплитуды скорости сдвига $\omega\gamma_0$ зацепления разрываются, и упругость «молекулярных пружин» уменьшается. Соответственно, с ростом частоты уменьшается величина динамической упругости $\eta'' = G''(\omega)/\omega$ и увеличивается величина G' .

При низких циклических частотах количество «упругих» ассоциатов и зацеплений может увеличиваться с ростом частоты, поскольку возникают дополнительные упругие контакты за счет

«сжимающих» гидродинамических сил. Поэтому при низких частотах может наблюдаться участок, описываемый уравнением, линейным в корневых координатах, а именно:

$$G'^{1/2} \approx g_0'' \omega^{1/2} + \Delta G'^{1/2}. \quad (3)$$

При дальнейшем уменьшении частоты колебаний в отдельных случаях может наблюдаться кривая степенной зависимости $G' = g_2 \omega^n$, где $n \approx 2$.

Реологические кривые $G'(\omega)$ представлены на рис. 4–6. Значения коэффициентов реологических уравнений приведены в табл. 1.

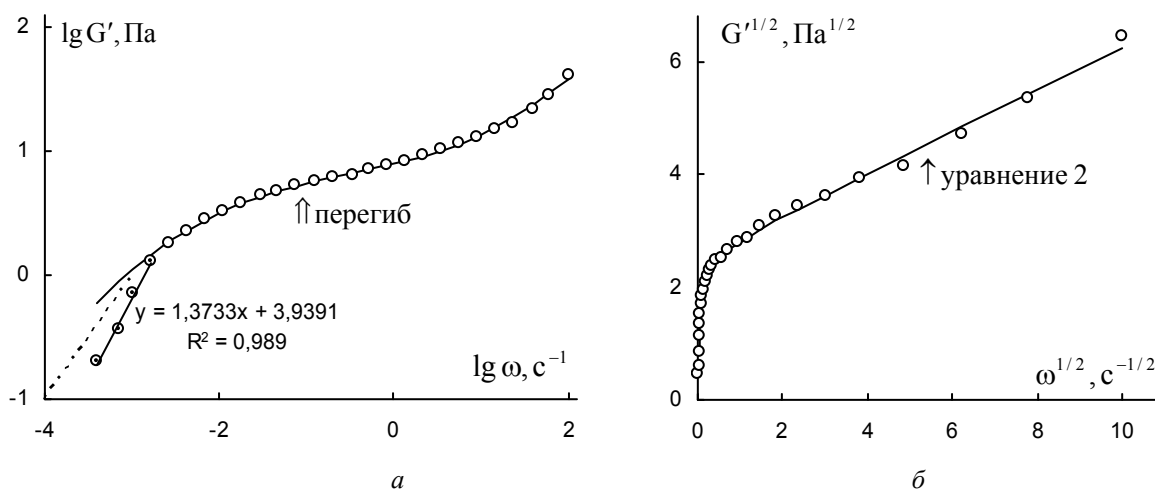


Рис. 4. Зависимость модуля накопления G' от циклической частоты ω для раствора ДНК в глицерине при концентрации 5 мг/мл:

a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах

Fig. 4. Dependence of the storage modulus G' on the cyclic frequency ω for a DNA solution in glycerol at a concentration of 5 mg/ml:

a – in double logarithmic coordinates; b – in root coordinates

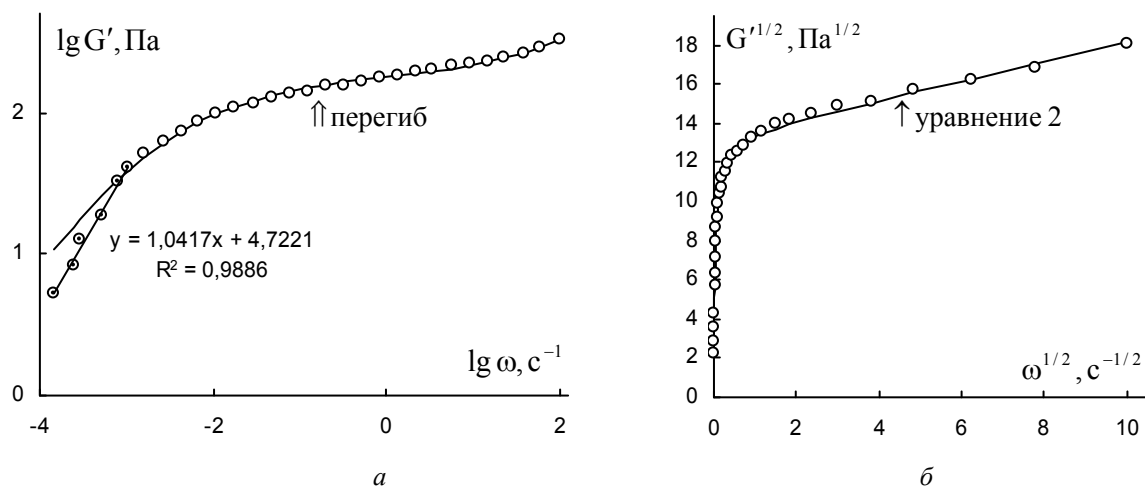


Рис. 5. Зависимость модуля накопления G' от циклической частоты ω для раствора ДНК в глицерине при концентрации 22 мг/мл:

a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах

Fig. 5. Dependence of the storage modulus G' on the cyclic frequency ω for a DNA solution in glycerol at a concentration of 22 mg/ml:

a – in double logarithmic coordinates; b – in root coordinates

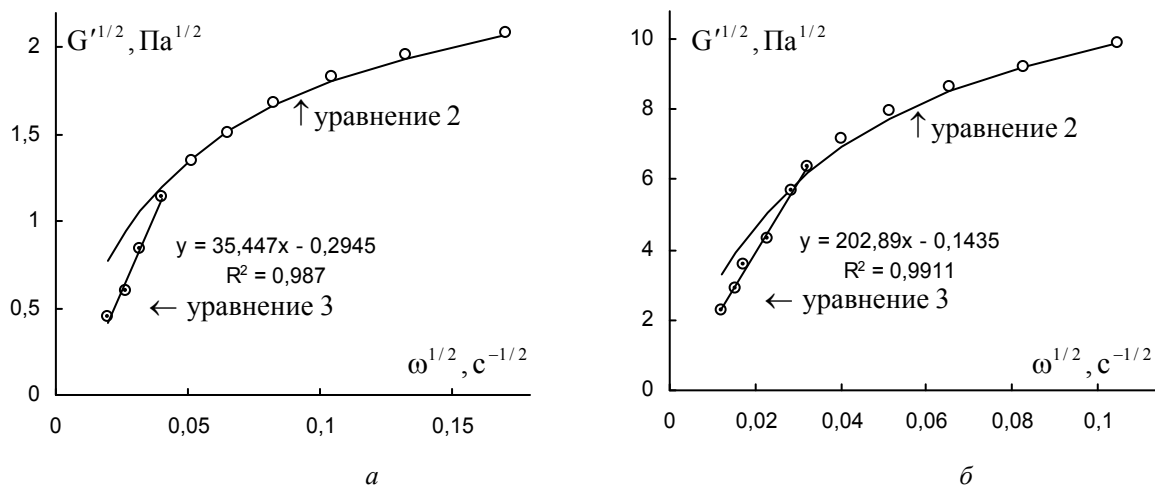


Рис. 6. Зависимость модуля накопления G' от циклической частоты ω в корневых координатах для раствора ДНК в глицерине:

a – при концентрации 5 мг/мл; b – при концентрации 22 мг/мл

Fig. 6. Dependence of the storage modulus G' on the cyclic frequency ω in root coordinates for a DNA solution in glycerol:

a – at a concentration of 5 mg/ml; b – at a concentration of 22 mg/ml

На интервале высоких частот аппроксимация проводится по уравнению (2). На интервале низких частот можно использовать уравнение (3), как по-

казано на рис. 6. Отметим, что на тех же частотах, где наблюдается плато на кривой $G'(\omega)$, имеется перегиб на кривой $G''(\omega)$.

Выводы

Реологическое поведение растворов ДНК в области линейной вязкоупругости, в принципе, не отличается от поведения растворов полимеров. Увеличение концентрации ДНК и, соответственно, количества зацеплений приводит к появлению плато на кривой $G''(\omega)$. Экспериментальные данные $G'(\omega)$ описываются уравнениями структурной модели на полном интервале измерений. Участки кривой $G''(\omega)$ по обе стороны плато можно аппроксимировать уравнениями структурной модели.

В растворах большой концентрации ДНК наблюдается сдвиговое расслоение при стационарном течении (τ – плато). Можно предположить, что появление G'' – плато также связано с формированием слоев раствора с различной структурой, т.е. со сдвиговым расслоением.

Список литературы / References

1. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000, 201 p.
2. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход: монография. М.: Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow: Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
3. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с. [Malkin A.Ya., Isayev A.I. Rheology: conceptions, methods, applications. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2005].
4. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с. [Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1994, 290 p.].
5. Rothstein J.P. Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. *Rheol. Rev.*, 2008, 1–46.
6. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. VII. Сдвиговое расслоение полипропилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14. № 1. С. 22–31. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-newtonian flow of structured systems. VII. Shear delamination of polypropylene. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (1), 22–31 (in Russ.).]
7. Boukany P.E., Wanga S.-Q. Shear banding or not in entangled DNA solutions depending on the level of entanglemen. *J. Rheol.* 2009, **53** (1), 73–83. DOI: 10.1122/1.3009299.
8. Naveed Ahmad. Relationship between rheology and molecular structure of innovative crystalline elastomers. Thesis for the Degree of Doctor of philosophy. Department of chemical engineering university of Naples, “Federico II” Italy, 2013. 172 p.
9. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Вязкость и упругость структурированных жидкостей: монография. М.: Техносфера, 2022. 284 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Viscosity and elasticity of structured liquids. Moscow: Technosphere, 2022, 284 p. (in Russ.)].

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

Вековищев М. П. – orcid: 0000-0001-9100-9526

Кирсанов Е. А. – orcid: 0000-0003-3030-7989

Поступила 13.12.2024, одобрена 24.03.2025, принята 9.04.2025
Received 13.12.2024, approved 24.03.2025, accepted 9.04.2025