

УДК 535.529:541.64

ДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

ПОКРОВСКИЙ В. Н., ТОНКИХ Г. Г.

Жидкости с малыми добавками линейных полимеров большой молекулярной массы приобретают особые свойства и находят специальное практическое применение [1]. Такого рода системы можно рассматривать как разбавленные растворы полимеров, в которых отдельные макромолекулы не взаимодействуют друг с другом, что позволяет сформулировать уравнение динамики системы на основе уравнения движения одной макромолекулы.

Рассматривая область сравнительно медленно меняющихся движений (область малых частот), удобно [2] использовать модель субцепей, на основе которой поведение одной макромолекулы в растворе достаточно хорошо изучено с учетом объемных эффектов и гидродинамического непротекания [3]. Важной характеристикой макромолекулы является кинетическая жесткость или внутренняя вязкость, которая должна быть введена для объяснения ряда экспериментальных эффектов (градиентная зависимость вязкости, зависимость угла гашения от вязкости растворителя, зависимость динамической вязкости от частоты и др.). Как в односегментной [2], так и в многосегментной модели макромолекулы (модель Слонимского — Каргина — Рауза) внутренняя вязкость возникает при деформировании макромолекулы с конечной скоростью. Далее выражение для силы внутримолекулярного трения записывается феноменологическим способом, но в отличие от [3] так, что автоматически обеспечивается независимость уравнений от скорости вращения системы координат при произвольном значении внутренней вязкости.

Учет объемных эффектов, гидродинамического непротекания и внутренней вязкости в динамике макромолекулы позволил сформулировать уравнение течения разбавленного раствора полимера, которое в области сравнительно медленно меняющихся движений описывают имеющиеся экспериментальные факты [9].

1. Динамика макромолекулы и релаксационные процессы. Медленные движения макромолекулы в существенных чертах могут быть описаны на основе модели субцепей, состоящих из $N+1$ броуновской частицы, соединенных упругими силами в цепочку. При этом уравнение движения макромолекулы в потоке вязкой жидкости с градиентом скорости $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ в линейном по скоростям частиц приближении записываются [2, 3] в виде

$$m \frac{d^2 r^\alpha}{dt^2} = -B_{ij}^{\alpha\gamma} (\dot{r}_j^\gamma - v_{ji} r_l^\gamma) - G_{ij}^{\alpha\gamma} \dot{r}_j^\gamma + F_i^\alpha + \Phi_i^\alpha(t)$$

$$F_i^\alpha = -2T\mu A_{\alpha\gamma} r_l^\gamma + \frac{\partial U(r^0, r^1, \dots, r^N)}{\partial r_i^\alpha}; \quad 2T\mu = \frac{T3N}{\langle R^2 \rangle} \quad (1.1)$$

где r^α — координата частицы с номером α . В правой части уравнения (1.1) записаны составляющие силы, действующей на частицу α : сила гидродинамического увлечения в потоке с заданным градиентом скорости v_{ij} ; сила, связанная с внутримолекулярной вязкостью; упругая потенциальная сила F_i^α , в которой первое слагаемое связано со взаимодействием соседей по цепи, а второе с «боковым» взаимодействием всех частиц цепи (T — температура, $\langle R^2 \rangle$ — среднеквадратическое расстояние между концами макромолекулы); Φ — случайная сила. Матрицы $B_{ij}^{\alpha\gamma}$, $G_{ij}^{\alpha\gamma}$ зависят

от разности координат различных частиц и могут быть разложены по этим величинам.

Уравнение динамики макромолекулы (1.1) является нелинейным, его изучение связано с рядом специальных приближений [2, 4]. Введём нормальные координаты $\rho_i^\alpha = Q_{\alpha\gamma} r_i^\gamma$, где $Q_{\alpha\gamma}$ — линейное преобразование, определяемое из условия одновременного приведения матриц $A_{\alpha\gamma}$ и $B_{\alpha\gamma}$ к диагональному виду, тогда с учетом результатов [4] уравнение (1.1) примет вид

$$m \frac{d^2 \rho_i^\alpha}{dt^2} = \zeta (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij} \rho_j^\alpha) - \zeta \gamma_\alpha e_i^\alpha e_j^\alpha \rho_j^\alpha - 2T \mu \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + Q_{\alpha\nu} \Phi^\nu \quad (1.2)$$

где $e_i^\alpha = \rho_i^\alpha / |\rho^\alpha|$, ζ — коэффициент трения частицы.

Член с внутренней вязкостью определяется при этом единственным образом при требовании, чтобы не возникало дополнительных сил при вращении системы координат. Величина γ_α является мерой внутренней вязкости α -й моды, которая введена здесь феноменологически. Можно ожидать [3], что γ_α является монотонно возрастающей функцией номера моды α и монотонно убывающей функцией молекулярного веса M . Предположим, что $\gamma_\alpha = \gamma_1 \alpha^0$, $\gamma_1 \propto M^{-\theta}$.

Собственное значение матрицы $A_{\alpha\gamma}$ имеет вид $\lambda_\alpha = \lambda_1 v^{z\nu}$, где $z\nu$ имеют значения [4] от 1,5 (непротекаемые молекулы без объемных эффектов) до 2,14 (протекаемые молекулы с объемными эффектами).

В рассматриваемой модели, ограничиваясь областью медленно меняющихся движений, можно пренебречь силами инерции. Введем функцию распределения $W(\rho, t)$ и среднюю скорость Ψ_i^α и, заменяя случайную силу на $T \nabla_j^\alpha \ln W$, запишем (1.2) в виде

$$\begin{aligned} W(\rho, t) = \langle \delta(\rho - \rho(t)) \rangle, \quad \Psi_i^\alpha = \int W \dot{\rho}_i^\alpha \{d\rho\} \\ \zeta (\Psi_i^\alpha - v_{ij} \rho_j^\alpha) + \zeta \gamma_\alpha e_i^\alpha e_j^\alpha \Psi_j^\alpha + 2T \mu \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \\ + T \nabla_j^\alpha \ln W = 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Это уравнение для α -й моды совпадает с уравнением движения частично жесткой гантели [5] при замене обозначений $2\kappa = \mu \lambda_\alpha$, $2\kappa' = \zeta \gamma_\alpha$, $S_i = \sqrt{2} \rho_i^\alpha$. Поэтому далее воспользуемся полученными ранее [5] результатами и запишем релаксационные уравнения для следующих моментов функции распределения:

$$\begin{aligned} \langle e_i^\alpha e_j^\alpha \rangle = \int W e_i^\alpha e_j^\alpha \{d\rho\}, \quad \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle = \int W \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \{d\rho\} \\ \frac{d\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_\alpha} \frac{3}{2\mu \lambda_\alpha} \left(\langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \\ - \frac{1}{\tau_\alpha'} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \frac{3}{2\mu \lambda_\alpha} \langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle \right) + v_{ij} \langle \rho_j^\alpha \rho_k^\alpha \rangle + \\ + v_{kj} \langle \rho_j^\alpha \rho_i^\alpha \rangle - \frac{2\gamma_\alpha}{1+\gamma_\alpha} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha e_j^\alpha e_s^\alpha \rangle \gamma_{js} \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_\alpha} \left(\langle e_j^\alpha e_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + v_{ij} \langle e_j^\alpha e_k^\alpha \rangle + \\ + v_{ij} \langle e_j^\alpha e_i^\alpha \rangle - 2 \langle e_i^\alpha e_k^\alpha e_j^\alpha e_s^\alpha \rangle \gamma_{js} \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad \tau_\alpha = \frac{\zeta}{4T \mu \lambda_\alpha} = \tau_1 \alpha^{-z\nu}, \quad \tau_\alpha' = \tau_\alpha (1 + \gamma_\alpha) \quad (1.6)$$

Здесь τ_α , τ_α' — времена релаксации ориентационного и деформационного процессов, относящихся к α -й моде.

2. Напряжения к движущейся системе. Разбавленный раствор полимеров как суспензию взаимодействующих броуновских частиц удобно рассматривать как суперпозицию двух континуумов, один из которых с плотностью ρ° и плотностью импульса $\rho^\circ v^\circ$ представляет растворитель, а другой — совокупность взаимодействующих броуновских частиц с плотностью и плотностью импульса

$$\rho^+ = \sum_{a,v} m \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{av}) \rangle, \quad \rho^+ v^+ = \sum_{a,v} m \langle \dot{\mathbf{r}}^{av} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{av}) \rangle \quad (2.1)$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайной силы. Индексы a обозначают номер макромолекулы, а v — номер частицы в модели.

В целом рассматриваемая система характеризуется плотностью $\rho = \rho^\circ + \rho^+$, скоростью $\mathbf{v} = (\rho^\circ \mathbf{v}^\circ + \rho^+ \mathbf{v}^+) / \rho$ и тензором напряжений $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^\circ + \sigma_{ik}^+$.

При малой объемной доле взвешенных в вязкой жидкости частиц первое слагаемое можно записать в виде

$$\sigma_{ik}^\circ = -p^\circ \delta_{ik} + 2\eta^\circ \gamma_{ik} \quad (2.2)$$

где p° — парциальное давление растворителя.

Определим теперь тензор σ_{ik}^+ . Дифференцируя (2.1) по времени и подставляя в полученную формулу значение $m d^2 r_k / dt^2$ из уравнения (1.1), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^+ v_k^+ = \sum_{a,\alpha} \left[-\langle G_{kj}^{\alpha\beta} \dot{r}_j^\beta \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{a\alpha}) \rangle + \langle F_k^{\alpha\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{a\alpha}) \rangle - \right. \\ \left. - m \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \dot{r}_j^{\alpha\alpha} r_k^{\alpha\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{a\alpha}) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь предполагаем, что внешние силы на макромолекулу не действуют. Отсюда и из уравнения (1.1) следует, что в пренебрежении инерционными силами для каждой макромолекулы выполняется соотношение

$$\sum_{\alpha\beta} \langle -G_{ij}^{\alpha\beta} \dot{r}_j^\beta + F_i^{\alpha\alpha} \rangle = 0 \quad (2.4)$$

Далее разложим формально δ -функцию в ряд Тейлора около координаты центра масс a -й макромолекулы \mathbf{R}^a и ограничимся двумя членами разложения

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{a\alpha}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^a) - (r_i^{\alpha\alpha} - R_i^a) \frac{\partial}{\partial x} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^a) \quad (2.5)$$

Подставляя (2.5) в (2.3) и учитывая соотношение в (2.4), находим уравнение, имевшее смысл закона сохранения импульса. Из этого уравнения, учитывая формулу (2.1) и определение тензора напряжений через поток импульса $\sigma_{ik}^+ = \rho v_i^+ v_k^+ - \Pi_{ik}^+$, находим выражение для тензора напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}^+ = \sum_{a\alpha} \left[-m \langle (\dot{r}_i^{\alpha\alpha} - v_i^+) (\dot{r}_k^{\alpha\alpha} - v_k^+) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^a) \rangle + \right. \\ \left. + \langle G_{kj}^{\alpha\beta} \dot{r}_j^{\alpha\beta} r_i^{\alpha\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^a) \rangle - \langle F_k^{\alpha\alpha} r_i^{\alpha\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^a) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Предполагаем, что для скоростей выполняется локально-равновесное

распределение. Тогда

$$\sum_{\alpha, \alpha} m \langle (\dot{r}_i^{\alpha\alpha} - v_i^+) (\dot{r}_k^{\alpha\alpha} - v_k^+) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^\alpha) \rangle = n(N+1) T \delta_{ik}$$

$$n = \Sigma \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}^\alpha) \rangle$$

где n — плотность числа макромолекул.

Предполагая статистическую независимость координат центров масс макромолекул от остальных координат и считая все макромолекулы одинаковыми, записываем тензор напряжений в нормальных координатах

$$\sigma_{ik}^+ = -nT\delta_{ik} + n \sum_{\alpha=1}^N [-T\delta_{ik} + 2T\mu\lambda_\alpha \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle + \zeta \gamma_\alpha \langle e_k^\alpha e_i^\alpha \dot{\rho}_j^\alpha \rho_j^\alpha \rangle]$$

В последнем члене можно выполнить усреднение по скоростям и заменить $\dot{\rho}_j^\alpha$ средней скоростью Ψ_j^α , определяемой уравнением (1.3). Учитывая, что $\langle e_k e_i \rho_j \nabla_j \ln W \rangle = -3 \langle e_i e_k \rangle$, находим

$$\sigma_{ik}^+ = -nT\delta_{ik} + \frac{1}{2} n \zeta \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{1}{\tau_\alpha} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \frac{3}{2\mu\lambda_\alpha} \langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{\tau_\alpha} \frac{3}{2\mu\lambda_\alpha} \left(\langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \frac{2\gamma_\alpha}{1+\gamma_\alpha} \langle \rho_k^\alpha \rho_i^\alpha e_j^\alpha e_s^\alpha \rangle \gamma_{js} \right) \right] \quad (2.7)$$

где τ_α и τ_α' определяется выражениями (1.6). Заметим, что для гантели ($N=1$), когда $\alpha_1=2$, $\gamma_1=2\epsilon$, из (2.7) следует выражение, полученное другим способом [5].

3. Нелинейные эффекты при простом сдвиге. Система уравнений, (1.4), (1.5) может быть использована для анализа движения разбавленного раствора полимеров в любой экспериментальной ситуации и прежде всего в вискозиметрах, в которых, как правило, реализуется сдвиговое движение с известным градиентом скорости. Поэтому, не рассматривая задачу с граничными условиями, определим напряжения, возникающие в системе в простом случае, когда тензор градиентов скорости v_{ik} не зависит от координат и времени. Только одна компонента тензора отлична от нуля: $v_{12} \neq 0$.

Для того чтобы реализовать такое течение, необходимо, чтобы к системе были приложены напряжения, причем не только сдвиговое напряжение σ_{12} , как для случая линейной вязкой жидкости, но и нормальные напряжения.

Рассмотрим здесь нелинейные эффекты, возникающие при течении раствора при малых градиентах скорости в стационарном случае, когда выражение для тензора напряжений, как следует из уравнений (2.7) и (1.4), имеет вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 2\eta^0 \gamma_{ik} + \frac{1}{2} n \zeta \sum_{\alpha=1}^N [v_{ij} \langle \rho_j^\alpha \rho_k^\alpha \rangle + v_{kj} \langle \rho_j^\alpha \rho_i^\alpha \rangle]$$

При заданном простом сдвиговом движении это уравнение определяет ненулевые компоненты тензора напряжений

$$\sigma_{11} = -p + n\zeta \sum_{\alpha=1}^N \langle \rho_1^\alpha \rho_2^\alpha \rangle v_{12}, \quad \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p \quad (3.1)$$

$$\sigma_{12} = \left[\eta^0 + \frac{1}{2} n\zeta \sum_{\alpha=1}^N \langle \rho_2^\alpha \rho_2^\alpha \rangle \right] v_{12}$$

Для вычисления напряжений по формулам (3.1) необходимы моменты второго порядка $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$. Воспользовавшись общими выражениями (1.4) и (1.5), записываем в стационарном случае

$$\langle \rho_1^\alpha \rho_1^\alpha \rangle = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} [1 + (2 + Z_\alpha) (\tau_\alpha v_{12})^2], \quad \langle \rho_1^\alpha \rho_2^\alpha \rangle = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \tau_\alpha v_{12} \quad (3.2)$$

$$\langle \rho_2^\alpha \rho_2^\alpha \rangle = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} [1 - Z_\alpha (\tau_\alpha v_{12})^2], \quad \langle \rho_3^\alpha \rho_3^\alpha \rangle = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha}$$

$$Z_v = \frac{2}{5} \gamma_v, \quad \gamma_v \ll 1; \quad Z_v = \frac{4}{27} \left(9 - 42 \frac{1}{\gamma_v} \right), \quad \gamma_v \gg 1$$

В первом порядке по градиентам скорости выражения (3.1)–(3.2) определяют выражение для коэффициента сдвиговой вязкости или, что удобнее, выражение для характеристической вязкости

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0 c} = \frac{N_A T \tau_1}{\eta^0 M} \zeta(zv)$$

где N_A — число Авогадро, M — длина (масса молекулярная) макромолекулы, $\zeta(\cdot)$ — дзета-функция Римана, τ_1 — наибольшее время релаксации макромолекулы. Поскольку $\tau_1 \propto M^{z_v}$, то $[\eta] \propto M^{z_v-1}$ и поэтому по зависимости характеристической вязкости от длины макромолекулы определяется значение z_v .

Во втором порядке определяются разности нормальных напряжений

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = nT \sum_{\alpha=1}^N (\tau_\alpha v_{12})^2, \quad \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0$$

Рассмотрим теперь градиентную зависимость коэффициента сдвиговой вязкости, которая может быть вычислена с точностью до членов второго порядка. Из формул (3.1)–(3.2) имеем

$$\sigma_{12} = \eta v_{12}, \quad \eta = nT \sum_{\alpha=1}^N \tau_\alpha [1 - Z_\alpha (\tau_\alpha v_{12})^2] \quad (3.3)$$

Для гибких цепей ($\gamma_1 = 0$) вязкость или, что все равно, характеристическая вязкость, как следует из формул (3.7), не зависит от градиентов скорости. Для цепей с внутренней вязкостью вязкость уменьшается с увеличением градиента скорости.

Характер изменения может быть оценен. При больших значениях γ_v значение Z_v не превосходит $4/3$ и потому в выражении (3.3) существенный вклад вносят лишь первые члены сумм и для больших молекулярных весов можно полагать, что $Z_v \propto \gamma_v = \gamma_1 v^0 \propto (v/M)^0$. Теперь зависимость вязкости (3.3) от молекулярной массы можно записать в виде

$$\eta = \eta^0 - kM^{3z_v - \theta - 1} v_{12}^2$$

Полученная формула по влиянию молекулярной массы макромолекулы на градиентную зависимость вязкости позволяет оценить показатель θ

и меру внутренней вязкости γ_1 . Для θ -растворов показатель степени [7] $3z\nu - \theta - 1 \approx 3$, что дает оценку $\theta \approx 0,5$.

4. Линейная вязкоупругость разбавленного раствора. Тензор напряжений (2.7) и релаксационные уравнения (1.4) и (1.5) образуют систему определяющих уравнений разбавленного раствора полимеров. В силу того что при формулировке уравнения движения (1.2) ограничились первыми членами разложения по ρ , полученные уравнения справедливы для не слишком больших растяжений макромолекулярного клубка, т. е. для малых градиентов скорости.

Рассмотрим здесь вязкоупругость разбавленного раствора полимера в линейном по градиентам скорости приближении.

Подставляя выражения для моментов, вычисленных из уравнений (1.4) и (1.5), в формулу (2.7), записываем тензор напряжений разбавленного раствора полимера в виде

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & -p\delta_{ik} + 2\eta^0 \dot{\gamma}_{ik} + \frac{2}{5} nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha}{1+\gamma_\alpha} \left[\frac{1}{\tau_\alpha'} (5-3\gamma_\alpha) \int_0^\infty e^{-s/\tau_\alpha'} \dot{\gamma}_{ik}(t-s) ds - \right. \\ & - \frac{3\gamma_\alpha}{\tau_\alpha \tau_\alpha'} \int_0^\infty e^{-s/\tau_\alpha'} \int_0^\infty e^{-u/\tau_\alpha} \dot{\gamma}_{ik}(t-s-u) du ds + \\ & \left. + \frac{3\gamma_\alpha}{\tau_\alpha} \int_0^\infty e^{-s/\tau_\alpha} \dot{\gamma}_{ik}(t-s) ds + 2\gamma_\alpha \dot{\gamma}_{ik} \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Определяющее уравнение (4.1) включает два набора времен релаксаций τ_α и τ_α' .

Рассмотрим подробнее простой случай, когда градиенты скорости не зависят от координат и меняются по закону $\dot{\gamma}_{ik} \propto e^{-i\omega t}$. В этом случае соотношение (4.1) может быть представлено в виде

$$\sigma_{ik} = 2\eta \dot{\gamma}_{ik}, \quad \eta = \eta' + i\eta''$$

$$\eta' = \eta^0 + \frac{1}{5} nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha}{1+\gamma_\alpha} \left[2\gamma_\alpha + \frac{3\gamma_\alpha}{1+(\tau_\alpha \omega)^2} + \frac{2}{1+(\tau_\alpha' \omega)^2} \right] \quad (4.2)$$

$$\eta'' = \frac{1}{5} nT \sum_{\alpha=1}^N \tau_\alpha^2 \omega \left[\frac{3}{1+(\tau_\alpha \omega)^2} + \frac{2}{1+(\tau_\alpha' \omega)^2} \right] \quad (4.3)$$

$$\eta_0' = \eta^0 + nT \sum_{\alpha=1}^N \tau_\alpha \quad (\omega \rightarrow 0) \quad (4.4)$$

$$\eta_\infty' = \eta^0 + nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{2\tau_\alpha \gamma_\alpha}{5(1+\gamma_\alpha)} \quad (\omega \rightarrow \infty) \quad (4.5)$$

Здесь η — комплексный коэффициент сдвиговой вязкости. Влияние внутренней вязкости проявляется в существовании отличного от нуля предела характеристической вязкости (4.5), что обнаруживается в экспериментах [8].

Поскольку градиент скорости связан с градиентом перемещений соотношением $v_{12} = \lambda_{12} = -i\omega \lambda_{12}$, то вместо динамической вязкости может быть

ИСПОЛЬЗОВАН ДИНАМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ

$$G' - iG'' = -i\omega(\eta' + \eta'')$$

$$G' = \frac{1}{5} nT \sum_{\alpha=1}^N (\tau_{\alpha}\omega)^2 \left[\frac{3}{1 + (\tau_{\alpha}\omega)^2} + \frac{2}{1 + (\tau'_{\alpha}\omega)^2} \right] \quad (4.6)$$

$$G'' = \frac{1}{5} nT \sum_{\alpha=1}^N \left[2\gamma_{\alpha} + \frac{3(1 + \gamma_{\alpha})}{1 + (\tau_{\alpha}\omega)^2} + \frac{2}{1 + (\tau'_{\alpha}\omega)^2} \right]$$

$$\tau_{\alpha} = \frac{\xi}{4T\mu\lambda_{\alpha}}, \quad \lambda_{\alpha} = \lambda_1 \alpha^{zv}, \quad \gamma_{\alpha} = \gamma_1 \alpha^{\theta}, \quad \gamma_1 \propto M^{-\theta}$$

$$\tau'_{\alpha} = \tau_{\alpha}(1 + \gamma_{\alpha}) \quad (4.7)$$

Выражения (4.2)–(4.7) обобщают выражения для динамических величин, которые были записаны при малых значениях внутренней вязкости [3].

На фиг. 1 изображена зависимость действительной и мнимой частей коэффициента динамической вязкости от логарифма безразмерной частоты $x = \omega\tau_1$ для непротекаемого клубка ($zv=1,5$) при $\theta=0,5$. Сплошная линия — $[\eta']/[\eta_0']$, штриховая — $[\eta'']/[\eta_0'']$. Кривые 1–4 соответствуют значениям внутренней вязкости $\gamma_1=100; 1; 0,1; 0$ соответственно.

На фиг. 2, а изображены экспериментальные значения динамического модуля: 1 — действительная часть, 2 — мнимая — для раствора полистирола в декалине [9] вместе с теоретическими кривыми зависимостей $1 - \lg [G^0/nT]$ и $2 - \lg [(G'' - \omega\eta^0)/nT]$ от логарифма безразмерной частоты для непротекаемого макромолекулярного клубка ($zv=1,5$), рассчитанными с использованием формул (4.6), (4.7) при $\theta=0,5$. Здесь наибольшее время релаксации молекулы $\tau_1=8,35 \cdot 10^{-4}$ с. Кривые 3 и 4 — те же величины, рассчитанные без учета внутренней вязкости ($\gamma_1=0$).

На фиг. 2, б изображены экспериментальные значения динамического модуля для полистирола в толуоле [9] вместе с теоретическими кривыми при $zv=1,788$; $\theta=0,5$; $\tau_1=2,5 \cdot 10^{-3}$ с. Кривые 3 и 4 — для протекаемого клубка ($zv=2$) без внутренней вязкости ($\gamma_1=0$).

Значения zv были оценены по зависимости характеристической вязкости от длины макромолекулы. Отметим, что использованные на фиг. 2 значения τ_1 , оцененные на основе обсуждаемой здесь теории, отличаются несколько от значений, оцененных [9] на основе менее полной теории.

Приведенные данные демонстрируют соответствие наблюдаемого спектра времени релаксации теоретическому, рассчитанному с учетом объемных эффектов и гидродинамического взаимодействия.

Сформулированная система уравнений движения проявляет эффекты, характерные для разбавленных растворов полимеров, включая зависимость вязкости и модуля от частоты воздействия, градиентную зависимость вязкости и др.

Неудобной особенностью системы уравнения является большой набор внутренних (релаксирующих) переменных и незамкнутость системы уравнений в отношении высших моментов. Эти особенности вынуждают обращаться к приближенным вариантам системы при анализе сложных движений разбавленного раствора полимера.

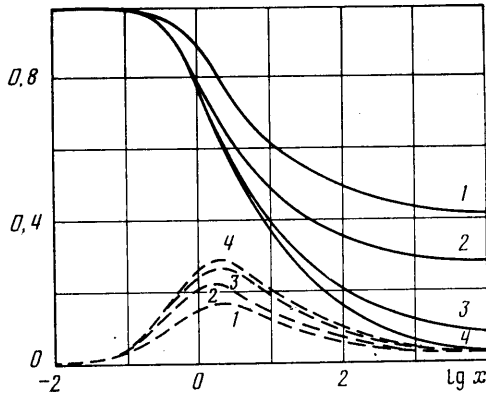
Для качественного изучения очень медленно меняющихся движений системы можно ограничиться наиболее примитивной моделью макромолекулы — гантелью или релаксатором. Результаты для этого случая следуют из приведенных здесь результатов для модели субцепей при $N=1$, $\lambda_1=2$. Для этой простой модели гидродинамическое взаимодействие может быть учтено более аккуратно, что приводит к новым эффектам: так, в этом случае вторая разность нормальных напряжений отлична от нуля [10]. Поскольку внутренняя вязкость может быть оценена, например, как по-

казано выше по динамическим измерениям, то этот эффект может служить для оценки анизотропии гидродинамического взаимодействия в макромолекулярном клубке. Сейчас нет экспериментальных результатов для продолжения обсуждения этого вопроса.

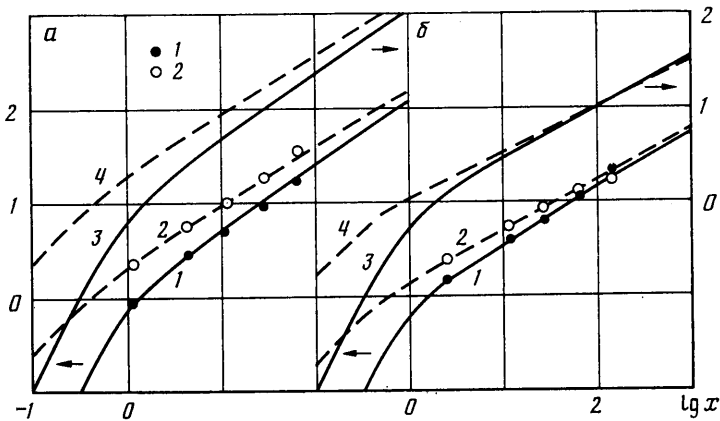
Система определяющих уравнений при учете внутренней вязкости и гидродинамического взаимодействия и для гантели остается незамкнутой. Однако для достаточно длинных макромолекул влиянием этих факторов можно пренебречь, и система определяющих уравнений, аналогичная (2.7), (1.4), предстает в замкнутом виде

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta}{\tau}\left(\xi_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right); \quad \frac{d\xi_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left(\xi_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right) + \nu_{ij}\xi_{jk} + \nu_{kj}\xi_{ji}$$

где $\xi_{ik} = \langle \rho_i \rho_k \rangle / \langle \rho_i \rho_k \rangle_0$ — мера деформации макромолекулярных клубков.



Фиг. 1



Фиг. 2

К этой системе уравнений следует прежде всего обратиться при изучении движения разбавленного раствора полимеров, а затем по необходимости методом возмущений могут быть учтены влияние внутренней вязкости и анизотропии гидродинамического взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Базилевский А. В., Енгов В. М., Рожков А. Н.* Упругие напряжения в капиллярных струях разбавленных растворов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 2. С. 3–9.
2. *De Gennes P. G.* Scalling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979. 324 p. (Рус. перев.: Жен де П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.).
3. *Cerf R.* Mecanique statistique des macromolecules en chaines dans un champ de vitesses // J. Phys. et Radium. 1958. V. 19, № 1. P. 122–134.
4. *Al-Noami G. F., Martinez-Mekler G. C., Wilson C. A.* Dynamical scalling exponent z for a single polymer chain by renormalization along the chain // J. Phys. 1978. V. 39. № 21. P. L373–L377.
5. *Покровский В. Н., Чупринка В. И.* Влияние внутренней вязкости макромолекул на вязкоупругое поведение растворов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1973. № 6. С. 13–19.
6. *Покровский В. Н.* Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 135 с.
7. *Lohmander U.* Non-Newtonian flow of dilute macromolecular solutions studied by capillary viscometry // Makromol. Chem. 1964. V. 72. № 1. P. 159–173.
8. *Cooke B. J., Matheson A. J.* Dynamic viscosity of dilute polymer solutions at high frequencies of alternating shear stress // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. Pt 2. V. 72. № 3. P. 679–685.
9. *Rosser R. W., Scharg J. L., Ferry J.-D.* Infinite-dilution viscoelastic properties of polystyrene of very high molecular weight // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 1060–1062.
10. *Алтухов Ю. А.* Определяющее уравнение растворов полимеров на основе динамики невзаимодействующих релаксаторов // ПМТФ. 1986. № 3. С. 101–105.

Барнаул
Москва

Поступила в редакцию
15.XII.1986